

**Oxide superconductor and its manufacturing method**

**Patent number:** CN1395261 (A)  
**Publication date:** 2003-02-05  
**Inventor(s):** KAZUKEN ONABE [JP]; TAKASHI SAIFUJI [JP]; AL KASHIMA NAOJI ET [JP]  
**Applicant(s):** TOKURA K K [JP]  
**Classification:**  
- **international:** **C23C12/00; C23C16/40; C23C16/54; C23C26/00; C23C28/04; H01L39/24; C23C12/00; C23C16/40; C23C16/54; C23C26/00; C23C28/04; H01L39/24;** (IPC1-7): H01B12/00; H01B13/00  
- **european:** C23C12/00; C23C16/40N; C23C16/54B; C23C26/00; C23C28/04; H01L39/24J2F; H01L39/24J2P4  
**Application number:** CN20021027243 20020620  
**Priority number(s):** JP20010190243 20010622; JP20010190244 20010622; JP20010283928 20010918

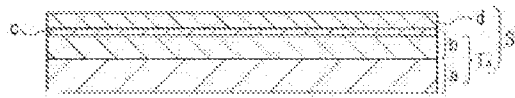
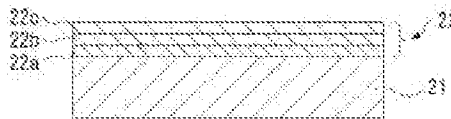
**Also published as:**

CN1302487 (C)  
EP1271666 (A2)  
EP1271666 (A3)  
US2005079116 (A1)  
US2003134749 (A1)

[more >>](#)

Abstract not available for CN 1395261 (A)  
Abstract of correspondent: **EP 1271666 (A2)**

The object of the present invention is to provide an oxide superconductor having superior strength and superconductor characteristics, and its production method. In order to achieve the above object, the present invention provides an oxide superconductor layer (d) obtained by a method in which a raw material gas of an oxide superconductor is chemically reacted on a base material provided with an Ag layer (b) having a rolling texture formed on at least one side of a base material, a diffusion layer (c) in which Cu is diffused in Ag is formed on the surface of the above base material, and the above oxide superconductor layer is formed on the above diffusion layer; ; furthermore, an oxide superconductor comprising the sequential generation of a plurality of layers of oxide superconductor containing Cu by CVD on a base material provided with an Ag layer (25) having a rolling texture formed on at least one side of a base material, whereby the Cu content of the oxide superconductor layer (22a) immediately above the base material is made to have a higher concentration of Cu than the other oxide superconductor layers (22b,22c).

**FIG. 3A****FIG. 4A**

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02127243.3

[43] 公开日 2003 年 2 月 5 日

[11] 公开号 CN 1395261A

[22] 申请日 2002.6.20 [21] 申请号 02127243.3

[30] 优先权

[32] 2001.6.22 [33] JP [31] 190243/2001

[32] 2001.6.22 [33] JP [31] 190244/2001

[32] 2001.9.18 [33] JP [31] 283928/2001

[71] 申请人 株式会社藤仓

地址 日本东京都

共同申请人 中部电力株式会社

[72] 发明人 尾锅和宪 齐藤隆 鹿岛直二

长屋重夫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温大鹏 郑建晖

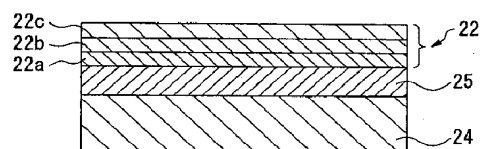
权利要求书 4 页 说明书 40 页 附图 9 页

[54] 发明名称 氧化物超导体及其制造方法

[57] 摘要

本发明的目的在于, 提供具有优异的强度和超导特性的氧化物超导体及其制造方法。本发明为了达到上述目的, 提供一种氧化物超导体, 其特征在于: 是在具备在含有 Ag 的基材或是在其他金属母材的至少一面形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体形成用基材上, 通过使氧化物超导体的原料气体发生化学反应在所述基材上成膜的方法得到的氧化物超导体层的氧化物超导体, 在所述基材的氧化物超导体层测的表层部形成在 Ag 中扩散了 Cu 的扩散层, 在该扩散层上形成所述的氧化物超导体层; 以及提供一种氧化物超导体, 其特征在于: 是在具备在 Ag 基材或是在其他金属母材的至少一面形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体形成用基材的 Ag 层上, 通过 CVD 法顺次生成多层含有 Cu 的氧化物超导体的氧化物超导体, 在所述多层的氧化物超导体层中, 基材之上的所述

氧化物超导体层的 Cu 含量比其他所述氧化物超导体层的 Cu 含量浓度更高。



1. 一种氧化物超导体，其特征在于：是通过在含有 Ag 的基材的至少一面侧使氧化物超导体的原料气体发生化学反应，在所述基材上成膜的方法得到的具有氧化物超导体层的氧化物超导体；

在所述基材的氧化物超导体层侧的表层部上形成在 Ag 中扩散了 Cu 的扩散层，在该扩散层上形成了所述的氧化物超导体层。

2. 一种氧化物超导体，其特征在于：具备了：具备金属母材和在该金属母材的至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体用基材和；  
在所述基材的 Ag 层的表层部扩散 Cu 形成的扩散层和；  
在所述扩散层上形成的氧化物超导体层。

3. 一种氧化物超导体，其特征在于：是在具备在 Ag 基材或在其他金属母材的至少一面形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体形成用基材上，通过 CVD 法顺次生成多层含有 Cu 的氧化物超导体的氧化物超导体；  
在所述多层的氧化物超导体层中，基材直接之上的所述氧化物超导体层的 Cu 含量比其他所述氧化物超导体层的 Cu 含量浓度更高。

4. 如权利要求 1 或 3 记载的氧化物超导体，其特征在于：所述的基材或 Ag 基材是由纯 Ag 构成。

5. 如权利要求 1 或 2 记载的氧化物超导体，其特征在于：所述扩散层的 Cu 含量为  $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上  $300\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下。

6. 如权利要求 1 或 2 记载的氧化物超导体，其特征在于：所述扩散层的厚度为 100nm 以上 300nm 以下。

7. 如权利要求 2 或 3 记载的氧化物超导体，其特征在于：所述 Ag 层的膜厚为  $10\mu\text{m}$  以上  $100\mu\text{m}$  以下。

8. 如权利要求 2 或 3 记载的氧化物超导体，其特征在于：在所述 Ag 层和金属母材之间具备阻挡层。

9. 如权利要求 8 记载的氧化物超导体，其特征在于：所述 Ag 层的膜厚为  $5\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下。

10. 如权利要求 3 记载的含有 Cu 的氧化物超导体，其特征在于：所述基材直接之上的氧化物超导体层的 Cu 含量比其他氧化物超导体层的 Cu 含量高

19%以下浓度。

11. 一种氧化物超导导体用基材，其特征在于：是用于在至少一面侧通过使氧化物超导体的原料气体发生化学反应形成氧化物超导体层来构成氧化物超导导体的带状基材；

- 5       具有带状的金属母材和，由在该金属母材至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 构成的 Ag 层；

所述 Ag 层的膜厚为 10 $\mu$ m 以上 100 $\mu$ m 以下。

12. 一种氧化物超导导体用基材，其特征在于：是用于在至少一面侧通过使氧化物超导体的原料气体发生化学反应形成氧化物超导体层来构成氧化物超  
10    导导体的带状基材；

具有带状的金属母材和，由在该金属母材的至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 构成的 Ag 层和，形成于所述金属母材和 Ag 层之间的阻挡层；

所述 Ag 层的膜厚为 5 $\mu$ m 以上 10 $\mu$ m 以下。

13. 一种氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：通过在基材的至少一  
15    面侧使氧化物超导体的原料气体发生化学反应的方法在基材上生成氧化物超导体层的氧化物超导导体的制造方法；

在所述基材的表层部成膜形成扩散 Cu 的扩散层，在该扩散层上成膜形成所述氧化物超导体层。

14. 一种氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：含有形成 Cu 向具有金  
20    属母材和在该金属母材的至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体用基材的 Ag 层的表层部扩散的扩散层的工序和，在该扩散层上通过使氧化物超导体的原料气体发生化学反应成膜形成氧化物超导体层的工序。

15. 一种氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：在具备 Ag 基材或在其他金属母材的至少一面形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体用基材  
25    上，通过 CVD 法顺次生成多层含有 Cu 的氧化物超导体时，把用于在所述基材上直接生成所述氧化物超导体的反应生成室的原料溶液的组成，以 Cu 组成比所述氧化物超导体组成过剩的状态供给，生成含有 Cu 的氧化物超导体。

16. 如权利要求 13 或 14 记载的氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：以 100nm 以上 300nm 以下的层厚成膜形成所述扩散层。

- 30       17. 如权利要求 13 或 15 记载的氧化物超导体带线材的制造方法，其特征

在于：所述基材使用具有（110）取向的轧制织构的 Ag 基材。

18. 如权利要求 15 记载的氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：把所述反应生成室配置成至少两个直列，把用于在所述基材上直接生成所述氧化物超导体的所述反应生成室的所述原料溶液的组成，以 Cu 组成比所述氧化物超  
5 导体的组合比例过剩的状态供给，剩余反应生成室中的原料溶液组成为，并不是在基材直接之上生成的反应生成室的 Cu 组成的，而是能够得到规定的氧化物超导体组成的 Cu 组成。

19. 如权利要求 15 记载的氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：把用于在所述基材上直接生成氧化物超导体层的所述反应生成室中的 Cu 组成定为  
10 比其他反应生成室中的 Cu 组成高 1~20% 的浓度。

20. 如权利要求 14 或 15 记载的氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：所述氧化物超导体成形用基材的 Ag 层的厚度为 10 $\mu$ m 以上 100 $\mu$ m 以下。

21. 如权利要求 14 或 15 记载的氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：在所述氧化物超导体成形用基材的所述 Ag 层和所述金属母材之间形成阻挡  
15 层。

22. 如权利要求 13 至 15 的任意一项记载的氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：在所述氧化物超导体层上形成由贵金属材料构成的保护层。

23. 如权利要求 13 至 15 的任意一项记载的氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：所述氧化物超导体层是由 YBaCuO 系氧化物超导体构成。

20 24. 如权利要求 13 至 15 的任意一项记载的氧化物超导导体的制造方法，其特征在于：使用具备进行在移动中的带状基材的至少一面侧使氧化物超导体的原料气体发生化学反应来成膜形成氧化物超导薄膜的 CVD 反应的反应器和、向所述反应器供给氧化物超导体原料气体的氧化物超导体的原料气体供给机构和、排出所述反应器内的气体的气体排出机构；

25 所述氧化物超导体的原料气体供给机构具备氧化物超导体的原料气体供给源和、氧化物超导体的原料气体导入管和、供给氧气的氧气供给机构；

在所述反应器中，基材导入部和反应生成室和基材导出部通过隔墙各自区划，所述反应生成室在带状基材的移动方向直列设置多个，在所述各隔墙上形成基材通过孔，在所述反应器的内部形成通过基材导入部和多个反应生成室和  
30 基材导出部的基材传送区域，在所述复数个设置的反应生成室各自设置气体扩

散部;

所述复数个设置的反应生成室成为成膜区域,在该反应生成室使用通过所述气体扩散部连接有所述氧化物超导体的原料气体导入管的成膜装置来成膜。

## 氧化物超导体及其制造方法

## 5 发明领域

本发明涉及可用于超导电力电缆、超导磁体、超导能量储存、超导发电装置、医疗用 MRI 装置、超导电流导线等领域的氧化物超导(电)导体, 及其制造方法。

## 背景技术

10 现有已知的氧化物超导导体的制造方法除了把氧化物超导体的粉末或能够通过热处理变成氧化物超导体的组成的混合粉末压成圆柱状, 将其插入到银管中, 进行拔丝加工或轧制工序和热处理工序来线材化的粉末装管法 (PIT 法) 等固相法外, 还有通过激光蒸镀法、溅射法等气相法在金属带等长条基材上连续形成氧化物超导体层的成膜法。

15 作为通过激光蒸镀法或 CVD 法等气相法制造的氧化物超导导体的构造广为人知的是, 如图 11 所示, 在由 Ag 等金属构成的基材 191 上面形成有 YBaCuO 系氧化物超导体层 193, 进一步在该氧化物超导体层 193 上形成有由 Ag 构成的表面保护层 195 的构造。

对于通过这种激光蒸镀法或 CVD 法等气相法制作的氧化物超导体, 为  
20 得到优异的超导特性, 实现在基材 191 上制作的氧化物超导体层 193 的 2 轴取向 (面内取向) 是重要的。为此, 最好是基材 191 的点阵常数接近于氧化物超导体层 193 的点阵常数, 以及构成基材 191 表面的结晶粒都成假单结晶。

所以, 为了解决该问题, 如图 12 所示, 通过在哈司特镍合金带等金属制  
25 基材 191 上面, 用溅射装置形成 YSZ (氧化钇稳定化锆) 等多结晶中间层 192, 并在该多结晶中间层 192 上形成 YBaCuO 系等氧化物超导体层 193, 进一步在其上形成 Ag 的稳定化层 194, 制造超导性优异的氧化物超导体等, 进行着诸多尝试。或者通过轧制、热处理形成集合组织的 Ag 基材、或通过轧制、热处理形成集合组织并进一步形成氧化物中间层的 Ni 基材等也在研究中。

其中, 因 Ag 是与氧化物超导体层 193 的反应性小, 在基材 191 上能够直  
30 接形成氧化物超导体层 193 的唯一的金属材料, 而且具有非磁性、低阻抗等特

征, 所以基材 191 自身作为稳定化层也可以实现功能化线材构造。

作为通过该轧制、热处理形成集合组织的带状 Ag 基材已经开发有, 具有在基材表面上取向(100)面, 优先在纵向取向<001>的立方体集合组织的 Ag{110} <001>, 或者具有在基材表面上取向(110)面, 优先在纵向取向<110>的立方体集合组织的 Ag{110} <110>等, 其中, 如果考虑 YBaCuO 系与氧化物超导体层的点阵的匹配, Ag{110} <110>的取向 Ag 基材是所希望的。

如图 12 所示在多结晶中间层 192 上形成氧化物超导体层 193 的氧化物超导体, 通过该多结晶中间层 192 的作用, 形成氧化物超导体层 193 的表面的平滑性或面内取向性优异, 可以得到面内取向良好的氧化物超导体层 193, 确认最近已能够得到 100 万 A/cm<sup>2</sup> 以上的高 J<sub>c</sub>。还有, 由于采用哈司特镍合金作为金属带, 所以可以制造具备充分强度的线材。但是, 具有该多结晶中间层 192 的基材, 需要在其成膜中使用叫做离子束溅射法的极其昂贵的技术, 目前只能得到 1m/h 程度的基材生产速度, 具有制造成本极高的问题点。

另一方面, 使用 Ag 轧制织构的取向 Ag 基材, 可以提高基材的生产性, 制造成本也较为廉价而是所希望的, 但几乎没有使用该取向 Ag 基材得到 100 万 A/cm<sup>2</sup> 以上的高 J<sub>c</sub> 的报道, 超导特性的不足成了问题。这可能是由于 Ag 基材的结晶粒界中的凹凸, 氧化物超导体层的连续性受损的缘故。还有, 使用 Ag 基材时, Ag 自身为非常柔软的金属, 而且在氧化物超导体层成膜时通过高温加热进一步软化, 所以为了把使用 Ag 基材的氧化物超导体广泛应用于线材等时, 有必要解决强度问题。

### 发明宗旨

本发明的目的在于, 使用 Ag 为主体的基材, 提供具备优异的强度和超导特性的氧化物超导体及其制造方法, 以及氧化物超导体用基材。

本发明者们在完成本发明氧化物超导体及其制造方法时, 为了研究使用取向 Ag 基材的超导体无法得到高 J<sub>c</sub> 的原因, 进行了以下试验。取向 Ag 基材虽然在能够低成本制造氧化物超导体这点上是所希望的, 但无法得到足够的电流密度(J<sub>c</sub>)这点成了课题。

(1) 通过 CVD 法在 <sup>w</sup>10mm×<sup>l</sup>10mm×<sup>t</sup>0.5mm 的纯 Ag 基材上形成厚度 1.0μm 的 YBaCuO 系超导层, 制造氧化物超导体, 只把该试样的氧化物超导体层通过刻蚀除去后, 对纯 Ag 基材中含有的 Y、Ba、Cu 的元素量进行分析,



对于各自的元素，与成膜前纯 Ag 基材中的含量进行比较。将其结果示于表 1。如表 1 所示，可清楚地看到形成氧化物超导层后的纯 Ag 基材，其 Cu 含量大幅度增加。这可能是构成氧化物超导层的 YBaCuO 中含有的 Cu 向纯 Ag 基材中扩散反应的缘故。

5 [表 1]

试样 10mm×10mm×0.5mm		Ag 重量 (g)	Y (μg) 分析值/差	Ba (μg) 分析值/差	Cu (μg) 分析值/差
Ag 基材		0.525	0.0/-	1.6/-	11/-
氧化物超导 体层形成后 的 Ag 基材	No. 1	0.56	0.1/0.1	1.8/0.2	49/38
	No. 2	0.584	0.1/0.1	1.5/0.0	41/30

(2) 接着详细分析除去上述氧化物超导层的试样的表面。其结果，在氧化物超导层形成后的 Ag 基材，表面的 Ag 结晶粒界部中的 Cu 浓度变得特别高。即可以知道，扩散到 Ag 基材侧的 Cu 元素优先在 Ag 的结晶粒界部析出或扩散。

10 从以上的 (1)、(2) 试验本发明者们认为，存在受从氧化物超导层向 Ag 基材扩散的 Cu 的影响，氧化物超导导体的超导特性劣化的可能性，于是认为在使用 Ag 作为基材制作 YBaCuO 系氧化物超导体时，有必要留意以下几点进行制作。

①抑制 Ag 基材和氧化物超导层的界面的 Cu 元素的扩散。

15 ②抑制 Ag 基材表面的粒界生长，维持平滑的基材表面。

这样，为了满足上述①、②的条件，研究了在 Ag 基材表层部先于氧化物超导层形成含有 Cu 的层。即通过在 Ag 基材表面形成预先扩散了 Cu 的层，使 Ag 基材表面含有适当浓度的 Cu，能够①缓和 Cu 元素向 Ag 基材的扩散。还有，考虑到通过此能够②抑制基材表面的粒界生长，维持基材表面的平滑性，  
20 以至完成本发明。还有，作为能够满足上述①、②的条件构成，想到提高基材和氧化物超导层之间界面附近的氧化物超导层的 Cu 浓度，以至完成本发明。

本发明的氧化物超导导体的特征在于：是通过在含有 Ag 的基材的至少一面使氧化物超导体的原料气体发生化学反应，在所述基材上成膜的方法得到的

具有氧化物超导体的氧化物超导体，在所述基材的氧化物超导体层侧的表层部形成在 Ag 中扩散了 Cu 的扩散层，在该扩散层上形成了所述的氧化物超导体层。

即通过形成预先在 Ag 基材表层部扩散了 Cu 的扩散层，能够抑制 Cu 从氧化物超导体层向 Ag 基材扩散，根据此，能够抑制 Ag 基材表面的粒界生长，于是能够得到不发生氧化物超导体层的合金组成紊乱或结晶的连续性受损的超导特性优异的氧化物超导体。

本发明氧化物超导体中，所述基材优选为由纯 Ag 构成。通过具有这种构成，与使用在 Ag 中添加第二元素的合金的基材相比，可以进一步提高通过轧制和热处理形成的集合组织的集成度（Ag 结晶的取向度）。通过此，可以提高在该基材上形成的氧化物超导体层的结晶取向性，提供超导特性优异的氧化物超导体。

接着，本发明氧化物超导体的特征在于：具备了，具备带状金属母材和在该金属母材的至少一面侧形成的具有轧制组织的 Ag 层的氧化物超导体用基材和，在所述基材的 Ag 层的表层部扩散 Cu 形成的扩散层和，在所述扩散层上形成的氧化物超导体层。

即本发明氧化物超导体通过使用在金属母材上具备了具有轧制组织的 Ag 层的双重构造的基材，比现有的 Ag 基材大幅度提高了强度。还有，通过形成在 Ag 层的表层部扩散了 Cu 的扩散层，能够有效抑制 Cu 从氧化物超导体层向 Ag 基材扩散，所以，氧化物超导体层通过此能够抑制 Ag 基材表面的粒界生长，可以制成不发生氧化物超导体层的组成紊乱或结晶的连续性受损的超导特性优异的氧化物超导体。

接着，本发明氧化物超导体的特征在于：是在具备在 Ag 基材或在其他金属母材的至少一面形成的具有轧制组织的 Ag 层的氧化物超导体形成用基材上，通过 CVD 法顺次生成多层含有 Cu 的氧化物超导体的氧化物超导体，在所述多层氧化物超导体层中，基材之上的所述氧化物超导体层的 Cu 含量比其他所述氧化物超导体层的 Cu 含量浓度更高。

本发明含有 Cu 的多层氧化物超导体，因为通过过剩供给 Cu 原料组成来生成在基材的 Ag 上直接生成氧化物超导体层，所以即使 Cu 元素向所述基材的 Ag 中扩散，也可以得到目的组成的氧化物超导体层，同时在其上顺次生成

的氧化物超导体层，也可以作为具有目的性组成的氧化物超导体的氧化物超导体。

接着，对于本发明氧化物超导体，优选所述扩散层的 Cu 含量为  $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上  $300\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下的构成。通过成为这种构成，可以有效防止 Cu 从氧化物超导体层扩散。当所述的 Cu 含量为  $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下时，无法得到抑制 Cu 从氧化物超导体层扩散的效果，在超过  $300\mu\text{g}/\text{cm}^2$  时，则在形成氧化物超导体层时，该扩散层中含有的 Cu 与氧气反应生成 CuO 等氧化物并析出而不好。

接着，对于本发明氧化物超导体，优选所述扩散层的层厚为 100nm 以上 300nm 以下的范围。如果具有这种构成，可以提高氧化物超导体层的结晶取向性或结晶连续性，能够提供超导特性优异的氧化物超导体。所述扩散层的厚度如果小于 100nm，因扩散层中含有的 Cu 的量不充分，所以无法防止 Cu 从氧化物超导体层扩散，但如果超过 300nm，过剩的 Cu 会与在形成氧化物超导体层时使用的氧气反应，生成 CuO 等氧化物并析出而不好。

接着，对于本发明氧化物超导体，优选所述 Ag 层的厚度为  $10\mu\text{m}$  以上  $100\mu\text{m}$  以下的范围。如果 Ag 层的厚度不到  $10\mu\text{m}$ ，金属母材的构成元素会通过 Ag 层向超导层扩散而不好。还有，如果超过  $100\mu\text{m}$ ，Ag 的使用量将增多，基材的成本增加，所以也不好。

接着，本发明氧化物超导体可以是在所述 Ag 层和金属母材之间具备阻挡层的构成。通过具有这种构成，可以抑制构成金属母材的元素向 Ag 层或氧化物超导体层扩散，能够良好保持 Ag 层的集合组织或氧化物超导体层的结晶组织，能使形成于 Ag 层上的氧化物超导体层的结晶取向性或结晶连续性良好。

还有，具备上述阻挡层的氧化物超导体可以是所述 Ag 层的膜厚为  $5\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下的构成。即通过上述阻挡层可以防止构成金属母材的元素向 Ag 层或形成于该 Ag 层上的氧化物超导体层扩散。进而，通过本构成，即使制薄 Ag 层也能够形成具有良好结晶连续性的氧化物超导体层，可以提供超导特性优异的氧化物超导体。还有，具备该阻挡层的氧化物超导体，如果 Ag 层的膜厚不到  $5\mu\text{m}$ ，则难以向阻挡层粘贴 Ag 层（Ag 箔）而不实用。还有，如果超过  $10\mu\text{m}$ ，会增加基材成本，也不好。

接着，本发明的氧化物超导体中，所述基材之上的氧化物超导体层的 Cu 含量优选比其他氧化物超导体层的 Cu 含量高 19%以下的浓度。这里说的 19%

以下是指 Cu 过剩量在高于 0%，低于 19%的范围。通过成为这种构成，可以在高 Cu 浓度的氧化物超导体层上形成具有规定组成的氧化物超导体层，能够得到优异的超导特性。如果所述 Cu 含量超过 19%，由于 Cu 过剩，导致氧化物超导体层中生成 CuO 等的异相，有超导特性劣化的倾向，所以不好。

5       接着，本发明氧化物超导导体用基材：是通过至少在一面侧通过使氧化物超导体的原料气体发生化学反应形成氧化物超导体层来构成氧化物超导导体的带状基材，其特征在于：具有带状的金属母材和，由在该金属母材至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 构成的 Ag 层，所述 Ag 层的膜厚为 10 $\mu$ m 以上 100 $\mu$ m 以下。

10       即本发明的氧化物超导体用基材是在金属母材上形成由 Ag 构成的层的双重构造，解决了成为现有 Ag 基材问题点的强度问题。还有，在金属母材上成膜或粘贴 Ag 的技术是，可以应用于现有包层材料制造的技术，因此可以廉价得到高强度的基材，能够在 Ag 基材的优点不受损的情况下制造氧化物超导体。

15       接着，本发明的氧化物超导导体用基材：是用于至少在一面侧通过使氧化物超导体的原料气体发生化学反应形成氧化物超导体层来构成氧化物超导导体的带状基材，具有带状的金属母材和，由在该金属母材至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 构成的 Ag 层和，形成于所述金属母材和 Ag 层之间的阻挡层，所述 Ag 层的膜厚为 5 $\mu$ m 以上 10 $\mu$ m 以下。

20       如果在所述基材的金属母材和 Ag 层之间具备阻挡层的构造，通过用于向 Ag 层导入轧制织构的热处理或用于形成氧化物超导体层的加热，可以抑制金属母材的构成元素向 Ag 层侧扩散。于是，如果使用本构成的氧化物超导导体用基材，可以通过这种扩散防止氧化物超导体层的结晶取向性或结晶连续性受损，因此可以实现具有优异的超导特性的氧化物超导体。

25       接着，本发明氧化物超导导体的制造方法是，通过在基材的至少一面侧使氧化物超导体的原料气体发生化学反应的方法在基材上生成氧化物超导体层的氧化物超导导体的制造方法；其特征在于：在所述基材上（成膜）形成含有 Cu 的扩散层，在该扩散层上（成膜）形成所述氧化物超导体层。

30       通过具有这种构成，抑制 Cu 从氧化物超导体层向 Ag 基材扩散，可以容易地制造超导特性优异的氧化物超导体。还有，含有 Cu 的扩散层不必如 YSZ

等多结晶中间层在其成膜中使用极其昂贵的成膜技术，可以通过一般的溅射法或蒸镀法、CVD 法等容易形成。所以通过本构成可以廉价地制造超导特性优异的氧化物超导体。

接着，本发明氧化物超导导体的制造方法的特征在于：含有形成使 Cu 向具有金属母材和在该金属母材的至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体用基材的 Ag 层的表层部扩散的扩散层的工序和，在该扩散层上通过使氧化物超导体的原料气体发生化学反应形成氧化物超导体层的工序。

通过成为这种构成，通过所述扩散层的作用，可以抑制 Cu 从氧化物超导体层到 Ag 基材扩散，并容易地制造超导特性优异的氧化物超导体。还有，扩散了 Cu 的扩散层不必如 YSZ 等多结晶中间层那样在其成膜中使用极其昂贵的成膜技术，可以通过一般的溅射法或蒸镀法、CVD 法等容易形成。所以通过本构成可以廉价地制造超导特性优异的氧化物超导体。

接着，本发明的氧化物超导导体的制造方法的特征在于：在具备 Ag 基材或在其他金属母材的至少一面形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体用基材上，通过 CVD 法在基材上生成多层含有 Cu 的氧化物超导体时，把用于在所述基材上直接生成所述氧化物超导体的反应生成室的原料溶液的组成，以 Cu 组成比所述氧化物超导体组成过剩的状态供给，生成含有 Cu 的氧化物超导体。

根据本发明氧化物超导导体的制造方法，至少在基材上直接生成的 YBaCuO 系氧化物超导体的生成是，通过过剩供给 YBaCuO 超导体的原料溶液组成的 Cu 原料浓度来生成，所以可以把在其 Cu 浓度高的氧化物超导体层上形成的 YBaCuO 系氧化物超导体层的各元素的组成比例定为作为目的规定的 YBaCuO 系氧化物超导体组成比例。即通过使原料溶液中的 Cu 元素过剩，在 YBaCuO 氧化物超导体生成时，即使所述原料溶液中的 Cu 元素扩散于 Ag 中，也因预先使 Cu 过剩，所以能够充分补充减少的量，可以制造没有氧化物超导体组成紊乱或结晶的连续性受损情况的，具有高 Jc 值的超导特性优异的氧化物超导体。

接着，氧化物超导导体的制造方法中，所述扩散层优选以 100nm 以上 300nm 以下的层厚成膜。通过具有这种构成，可以形成控制适当的扩散层，能够制造超导特性更加优异的氧化物超导体。

接着,本发明的氧化物超导导体的制造方法中,所述基材优选使用具有(110)取向的轧制织构的Ag基材。通过具有这种构成,可以使形成于基材上的氧化物超导体层的结晶取向优良化,可以制造具有优异的超导特性的氧化物超导体。上述(110)取向的轧制织构最好是至少在基材表面形成。

5 接着,本发明的氧化物超导导体的制造方法的特征在于:把所述反应生成室配置成至少两个直列,把用于在所述基材上直接生成所述氧化物超导体的所述反应生成室的所述原料溶液的组成,以Cu组成比所述氧化物超导体的组合比例过剩的状态供给,剩余反应生成室中的原料溶液组成为,不是在基材之上生成的反应生成室的Cu组成的,而是能够得到规定的氧化物超导体组成的Cu  
10 组成。

通过成为这种构成,在基材之上形成高Cu浓度的氧化物超导体层,能够在该高Cu浓度的氧化物超导体层上形成具有给定组成比的氧化物超导体层。

接着,本发明的氧化物超导导体的制造方法中,把用于在所述基材上生成直接氧化物超导体层的所述反应生成室中的Cu组成定为比其他反应生成室中的  
15 的Cu组成高1~20%的浓度。

通过使生成直接形成于所述Ag之上的氧化物超导体层的Cu原料组成比生成在其后形成的氧化物超导体层的Cu原料组成高1~20%范围的浓度,不仅可以形成Ag之上的氧化物超导体层,还可以形成以氧化物超导体层全体为目的的组成。所以,如果所述Cu原料组成的高的浓度不到1%,Cu元素就会向作为  
20 为基材的Ag中扩散,导致Cu元素不足,还有,如果超过20%,Cu元素将过剩,在氧化物超导体层中生成CuO等的异相,产生无法得到作为目的的氧化物超导体的问题。还有,通过把Cu原料组成过剩1~20%来生成氧化物超导体,可以在Ag上以19%以下浓度得到Cu含量高的氧化物超导体层。

接着,本发明的氧化物超导导体的制造方法中,所述氧化物超导体成形用  
25 基材的Ag层的厚度优选10 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下。如果Ag层的厚度不到10 $\mu$ m,金属母材的构成元素将通过Ag层向氧化物超导体层扩散而不好。还有,如果超过100 $\mu$ m,Ag的使用量多,基材成本高,所以也不好。

接着,本发明的氧化物超导导体的制造方法中,所述氧化物超导体成形用基材的所述Ag层和所述金属母材之间可以形成有阻挡层。

30 通过成为这种构成,可以抑制构成金属母材的元素向Ag层或氧化物超导

体层扩散，因此可以良好地保持 Ag 层的集合组织或氧化物超导体层的结晶组织，可以使形成于 Ag 层上的氧化物超导体层的结晶取向性或结晶连续性良好。

进一步，在制造具备上述阻挡层的氧化物超导体时，所述 Ag 层的厚度优选  $5\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下。通过成为该范围，通过上述阻挡层可以防止构成金属母材的元素向 Ag 层或向形成于该 Ag 层上的氧化物超导体层扩散。进而，通过本构成，即使制薄 Ag 层，也可以形成具备良好结晶连续性的氧化物超导体层，尤其可以制造具有高  $J_c$  值的超导特性优异的氧化物超导体。还有，具备该阻挡层的氧化物超导体中，如果 Ag 层的膜厚不到  $5\mu\text{m}$ ，则难以向阻挡层粘贴 Ag 层（Ag 箔）而不实用。还有，如果超过  $10\mu\text{m}$ ，基材成本会增加，也不好。

接着，本发明的氧化物超导导体的制造方法中，也可以在所述氧化物超导体层形成由贵金属材料构成的保护层。通过成为这种构成，可以稳定化氧化物超导体层，使其难以发生因外界作用引起的氧化物超导体层的劣化，可以制造具有优异的可靠性并且长寿命的氧化物超导体。

接着，本发明的氧化物超导导体的制造方法中，所述氧化物超导体层可以由 YBaCuO 系氧化物超导体构成的构成。本发明的制造方法是尤其对具有 YBaCuO 系的氧化物超导体层的氧化物超导体最适的制造方法。

接着，本发明的氧化物超导导体的制造方法中，可以使用具备进行在移动中的带状基材的至少一面侧使氧化物超导体的原料气体发生化学反应来形成氧化物超导薄膜的 CVD 反应的反应器和、向所述反应器供给氧化物超导体原料气体的氧化物超导体的原料气体供给机构和、排出所述反应器内的气体的气体排气机构；所述氧化物超导体的原料气体供给机构具备氧化物超导体的原料气体供给源和、氧化物超导体的原料气体导入管和、供给氧气的氧气供给机构；在所述反应器中，基材导入部和反应生成室和基材导出部通过隔墙各自区划，所述反应生成室在带状基材的移动方向直列设置多个，在所述各隔墙上形成基材通过孔，在所述反应器的内部形成通过基材导入部和多个反应生成室和基材导出部的基材传送区域，在所述复数个设置的反应生成室各自设置气体扩散部；所述复数个设置的反应生成室成为成膜区域，在该反应生成室通过所述气体扩散部使用连接有所述氧化物超导体的原料气体导入管的成膜装置来成膜。

通过成为这种构成，可以连续性成膜所述扩散层和氧化物超导体层，或多

层构造的氧化物超导体层，所以可以更为效率性地进行氧化物超导导体的制造。通过此，可以求得制品成品率的提高或制造成本的降低。还有，如果把所述复数个反应生成室分派成用于形成扩散层的反应生成室和用于形成氧化物超导体层的反应生成室来进行制造，可以连续形成这些层，可以更加有效率地制造氧化物超导体。

#### 发明的效果

本发明氧化物超导体是在含有 Ag 的基材和氧化物超导体层之间具备含有 Cu 的扩散层的构成，可以抑制 Cu 从氧化物超导体层扩散到 Ag 基材，通过此，可以抑制 Ag 基材表面的粒界生长，可以制成没有氧化物超导体层组成紊乱或结晶连续性受损情况的超导特性优异的氧化物超导体。

接着，通过本发明，通过具备有：具备金属母材和在该金属母材至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体用基材和，在所述氧化物超导导体的 Ag 层的表层部 Cu 扩散形成的扩散层和，形成于所述扩散层上的氧化物超导体层的构成，可以提供具有优异的强度和超导特性的氧化物超导体。

接着，本发明氧化物超导导体的制造方法是，在 Ag 基材上形成含有 Cu 的扩散层，在该扩散层上形成所述氧化物超导体层，所以能够抑制 Cu 从氧化物超导层扩散到 Ag 基材，可以容易地制造超导特性优异的氧化物超导体。还有，含有上述 Cu 的扩散层不必如 YSZ 等多结晶中间层那样在其成膜中使用极其昂贵的成膜技术，可以通过一般的溅射法或蒸镀法、CVD 法等容易形成。所以通过本构成可以廉价地制造超导特性优异的氧化物超导体。

接着，本发明氧化物超导体是，使用在作为氧化物超导体形成用基材的 Ag 基材或在强度等方面优异的金属母材上形成具有轧制织构的 Ag 层的基材，在该 Ag 之上形成有 Cu 含量高的氧化物超导体层，所以在其上顺次形成的氧化物超导体层也能够生成目的组成的氧化物超导体。于是，所得氧化物超导体可以作为具有高 Jc 的超导特性并且强度等也优异的氧化物超导体来使用。

接着，本发明氧化物超导体用基材是，具备带状金属母材和由在该金属母材的至少一面侧形成的具有轧制织构的 Ag 构成的 Ag 层的构成，解决了作为现有 Ag 基材问题点的强度问题。还有，在金属母材上成膜或粘贴 Ag 的技术是，可以应用现有用于包层材料制造的技术，所以可以廉价地得到高强度的



基材，可以在 Ag 基材的优点不受损的情况下制造氧化物超导体。

接着，本发明氧化物超导导体的制造方法是，使用在 Ag 基材或在金属母材上形成具有轧制织构的 Ag 层的氧化物超导体用基材的同时，形成在该基材的 Ag 层的表层部扩散有 Cu 的扩散层，在该扩散层上形成有氧化物超导体层的构成，所以抑制 Cu 从氧化物超导体层扩散到 Ag 基材，可以容易地制造超导特性优异的氧化物超导体。于是，通过本发明的制造方法，可以廉价地制造超导特性优异并且高强度的氧化物超导体。

还有，本发明氧化物超导导体的制造方法是，在所述 Ag 层上直接形成的氧化物超导体层是比在其上顺次形成的氧化物超导体层的 Cu 组成过剩供给来生成氧化物超导体的构成，所以即使 Cu 元素向 Ag 中扩散，也可以通过过剩供给的 Cu 元素充分补充不足量，所以生成的氧化物超导体可以制造具有高 Jc，尤其 10 万 A/cm<sup>2</sup> 以上超导特性的氧化物超导体。

#### 附图说明

图 1 本发明第 1 实施方案的氧化物超导导体的断面构造示意图。

图 2 本发明第 2 实施方案的氧化物超导体用基材的断面构造例示意图，图 2A 表示由金属母材和 Ag 箔构成的基材例，图 2B 表示在金属母材和 Ag 箔之间具有阻挡层的例子。

图 3 能够通过本发明第 2 实施方案的氧化物超导导体的制造方法制造的氧化物超导导体的断面构造一例示意图，图 3A 表示使用图 2A 所示构成基材的例子，图 3B 表示使用图 2B 所示构成基材的例子。

图 4 本发明第 3 实施方案的氧化物超导导体的断面构造例示意图，图 4A 表示在 Ag 基材上直接形成氧化物超导体层的例子，图 4B 表示在形成于金属母材上的 Ag 层上形成氧化物超导体层的例子。

图 5 本发明的氧化物超导导体的制造装置的第 1 例的构成示意图。

图 6 图 6 所示制造装置具备的反应器构造例的斜视构成示意图。

图 7 本发明的氧化物超导体制造装置第 2 例的全体构成示意图。

图 8 图 7 所示制造装置具备的反应器构造例的斜视构成示意图。

图 9 图 7 所示制造装置具备的反应器构造例的断面构成示意图。

图 10 制造图 4 所示构成氧化物超导体时的制造装置构成例的断面构成示意图。

本发明的氧化物超导体 S 的特征之处在于,在基材 38 的表层部具备扩散有 Cu 的扩散层 c。即通过具备 Cu 浓度变高的该扩散层 c,可以有效防止氧化物超导体层 b 含有的 Cu 向基材 38 侧扩散,所以可以防止氧化物超导体层 b 的结晶取向性或结晶连续性因 Cu 的扩散而受损,其结果,使用纯 Ag 作为基  
5 材 38,达到了 10 万 A/cm<sup>2</sup>以上的高 J<sub>c</sub>。

扩散于该扩散层 c 的元素除了扩散 Cu 元素以外,也可以使用 Cu 为主体的合金。例如,可以使用在 Cu 中添加 Pt、Au、Pd、Ba、Y 等的合金。该扩散层 c 可以使用溅射法、蒸镀法、CVD 法等熟悉的成膜技术来形成,不必使用  
10 现有作为中间层使用的 YSZ 等离子束溅射法等极其昂贵的成膜技术。还有,可以使用通常的溅射法或 CVD 法等,可以大幅度提高形成速度,所以可以容易并且效率性地进行制造。

所述扩散层的层厚优选在 100nm 以上 300nm 以下的范围,扩散层 c 的 Cu 含量优选在 50μg/cm<sup>2</sup> 以上 300μg/cm<sup>2</sup> 以下的范围。通过把扩散层 c 控制在该范围,可以提高氧化物超导体层 b 的结晶取向性或结晶连续性,可以提供超导特  
15 性更加优异的氧化物超导体。所述扩散层的层厚如果不到 100nm,或 Cu 含量不到 50μg/cm<sup>2</sup>,因扩散层中含有的 Cu 量不足,所以无法防止 Cu 从氧化物超导体层扩散而不好,如果层厚超过 300nm,或 Cu 含量超过 300μg/cm<sup>2</sup>,过剩的 Cu 会与形成氧化物超导体层时使用的氧气反应成 CuO 等氧化物析出,所以也不好。

## 20 第 2 实施方案

### [氧化物超导体用基材]

图 2A 为本发明氧化物超导体用基材的一个实施方案的断面构造例示意图,图 2B 为本发明氧化物超导体用基材的其他实施方案的示意图,图 2A 所示氧化物超导体用基材 10 是由高强度金属材料构成的金属母材 1 和,在  
25 该金属母材 1 上粘贴的 Ag 箔 (Ag 层) 2 构成。图 2B 所示氧化物超导体用基材 20 是由金属母材 11 和,在该金属母材 11 上形成的阻挡层 13 和,在该阻挡层 13 上粘贴的 Ag 箔 (Ag 层) 12 构成。还有,图 2A 及图 2B 中只表示了氧化物超导导体的断面构造,但实际上是在垂直于纸面的方向上延伸的带状。

所述金属母材 1、11 优选由哈司特镍合金 (哈斯特洛依) (NiCrMo 合金)  
30 、Ni、镍铬铁耐热耐蚀合金、不锈钢等高温强度优异的材料构成。通过使用这

图 11 现有氧化物超导体一例的断面示意图。

图 12 现有氧化物超导体另一例的断面示意图。

### 优选实施方案

下面，参照附图详细说明本发明的实施方案。

#### 5 第 1 实施方案

图 1 为本发明第 1 实施方案的氧化物超导导体的断面构造示意图。该图所示氧化物超导体 S 是，由 Ag 构成的基材 38 和，在该基材 38 上形成的氧化物超导体层 b 和，在该氧化物超导体层 b 上形成的由 Ag 构成的稳定化层 a 依次层积构成。所以，所述基材 38 的表层部形成有向构成基材 38 的 Ag 中扩散  
10 有 Cu 的层的扩散层 c。

基材 38 可以使用长条的，但尤其优选使用生成轧制织构的 Ag 的取向带，也可以是具备向上述取向带扩散了 Cu 的扩散层的。或者也可以是在金属带等带状基材的一面或两面具备具有轧制织构的 Ag 膜的。构成上述金属带的材料可以使用银、白金、不锈钢、铜、哈司特镍合金（C276 等）等金属材料或合  
15 金。

上述 Ag 的轧制织构优选，具有在基材表面上取向 {100} 面，优先在纵向取向 <001> 的立方体集合组织的 {100} <001> 集合组织，具有在基材表面上取向 {110} 面，优先在纵向取向 <110> 的立方体集合组织的 {110} <110> 集合组织，具有在基材表面上取向 {110} 面，优先在纵向取向 <001> 的立方  
20 体集合组织的 {110} <001> 集合组织中的任意一种。通过使用这些具有集合组织的取向 Ag 基材，尤其在形成 YBaCuO 系氧化物超导体层时，可以使基材表面结晶的点阵常数和氧化物超导体层的点阵常数接近，所以可以提高形成的氧化物超导体层的结晶性，使其具备优异的超导特性。

氧化物超导体层 b 中，可以适用组成式  $RE_1M_2Cu_3O_{7-x}$  (RE: 选自 Y、La、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Nd、Sm、Eu 的一种; M: 选自 Ba、Ca、Sr 的一种) 所示钙钛矿型氧化物超导体或，由组成式  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  (n 为自然数) 代表的 Bi 系的、由组成式  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  (n 为自然数) 代表的 Tl 系的等，可以根据目的适宜选择。这些氧化物超导体中，从基材 38 表面的 Ag 和点阵的匹配角度考虑，优选使用以  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  的组成广为人知的 Y 系氧化  
30 物超导体。

些金属材料作为金属母材，在用于集合组织化 Ag 层时的热处理或用于形成氧化物超导体层进行高温加热时，不易使金属母材的软化或金属母材的构成元素的扩散。于是，Ag 层可以形成和维持良好的集合组织，氧化物超导体层可以实现良好的结晶取向性、结晶连续性，所以可以制作具备良好超导特性的氧化物超导体。还有，该金属母材 1、11 的厚度可以根据目的适宜变更，但以 50 $\mu\text{m}$ ~200 $\mu\text{m}$  程度为宜。

Ag 箔 2、12 是由具有轧制组织的 Ag 构成。该 Ag 箔 2、12 的轧制组织优选，具有在基材表面上取向 {100} 面，优先在纵向取向  $\langle 001 \rangle$  的立方体集合组织的 {100}  $\langle 001 \rangle$  集合组织，具有在基材表面上取向 {110} 面，优先在纵向取向  $\langle 110 \rangle$  的立方体集合组织的 {110}  $\langle 110 \rangle$  集合组织，具有在基材表面上取向 {110} 面，优先在纵向取向  $\langle 001 \rangle$  的立方体集合组织的 {110}  $\langle 001 \rangle$  集合组织中的任意一种。通过使用具有这些集合组织的取向 Ag 基材，尤其在形成 YBaCuO 系氧化物超导体层时，可以使基材表面结晶的点阵常数和氧化物超导体层的点阵常数接近，所以可以提高形成的氧化物超导体层的结晶性，使其具备优异的超导特性。

还有，所述 Ag 箔 2、12 的轧制组织可以是，把实施了轧制的 Ag 箔粘贴在金属母材 1 或阻挡层 13 后，实施热处理来集合组织化的，也可以对实施了轧制的 Ag 箔预先实施热处理来在 Ag 箔中形成轧制组织，把该具有轧制组织的 Ag 箔粘贴在金属母材 1 或阻挡层 13 来形成。

不具有阻挡层的基材 10 中的 Ag 箔 2 的膜厚为 10 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 。Ag 箔 2 的膜厚如果不到 10 $\mu\text{m}$ ，金属母材 1 的元素会通过 Ag 箔 2，向形成于 Ag 箔 2 上的氧化物超导体层扩散而不好。还有，如果超过 100 $\mu\text{m}$ ，Ag 的使用量多，基材的成本增加而不好。

另一方面，对于具备阻挡层 13 的基材 20，可以通过该阻挡层 13 抑制金属母材 11 的元素的扩散，所以可以形成膜厚更薄的 Ag 箔 12。进而使 Ag 箔 12 的膜厚成 5 $\mu\text{m}$  以上 10 $\mu\text{m}$  以下。Ag 箔 12 的膜厚如果小于 5 $\mu\text{m}$ ，难以把 Ag 箔 12 粘贴于阻挡层 13 而实用性差。还有，如果超过 10 $\mu\text{m}$ ，基材成本增加而不好。

图 2B 所示阻挡层 13 设置成，防止构成金属母材 1、11 的元素通过用于形成上述轧制组织的热处理或用于把 Ag 箔粘贴于金属母材的加热向 Ag 箔扩散

而有损于 Ag 箔的结晶取向性。构成该阻挡层 13 的材料可以使用 Pt、Au、Cu 等金属或，MgO、YSZ（三氧化二钇稳定化氧化锆）、CeO<sub>2</sub> 等氧化物。

阻挡层 13 的膜厚可以根据构成其的材料做成适宜最适的膜厚，使用金属材料时，优选 0.2~5μm，使用氧化物时，优选 0.1~0.2μm。由金属材料构成的阻挡层 13 如果不到 0.2μm，则无法得到充分的抑制金属母材 11 的元素扩散的效果，如果超过 0.5μm，因阻挡层的内部应力而容易剥离。还有，由氧化物构成的阻挡层 13，如果膜厚不到 0.1μm，则抑制金属母材 11 的元素扩散的效果不充分，如果超过 0.2μm，除了阻挡层 13 形成所需时间增加成本提高之外，有可能因弯曲基材时的应力在阻挡层 13 发生裂纹。

通过以上构成的氧化物超导体用基材 10、20，因在由哈司特镍合金等高强度金属构成的金属母材 1、11 上各自形成有 Ag 箔 2、12，所以可以大大提高作为现有 Ag 基材问题点的基材强度，可以容易应用于线材等。还有，因作为表层的 Ag 箔 2、12 为具有轧制织构的构造，所以与在该 Ag 箔 2、12 上形成的氧化物超导体层的点阵匹配良好，可以构成具备优异超导特性的氧化物超导体。还有，如果使用本发明的基材 10、20，可以在 Ag 箔 2、12 上直接形成氧化物超导体层，因此使氧化物超导导体的构造简易化，具有制造更加容易的优点。

#### [氧化物超导体]

图 3 表示本发明的氧化物超导导体的断面构造例。图 3A 所示氧化物超导体 S<sub>A</sub> 是，使用图 2A 所示构成基材的氧化物超导导体的例子，是具备由金属母材 a 和，粘贴于该金属母材 a 的一面侧（图示上面侧）上的 Ag 箔（Ag 层）b 构成的基材 T<sub>A</sub> 和，在该基材 T 上成膜的氧化物超导体层 d 来构成，所述基材 T<sub>A</sub> 的 Ag 箔 b 的表层部上形成有 Cu 向 Ag 中扩散的扩散层 c，该扩散层 c 上形成有氧化物超导体层 d。

上述构成的氧化物超导体 S<sub>A</sub> 中，Ag 箔 b 的膜厚优选 10μm 以上 100μm 以下。如果 Ag 箔 b 的膜厚不到 10μm，则金属母材 a 的构成元素通过 Ag 箔 b 向氧化物超导体层 d 扩散，成为超导特性下降的原因而不好。还有，如果超过 100μm，基材成本增加而不好。

另一方面，图 3B 所示氧化物超导体 S<sub>B</sub> 是，使用图 2B 所示构成基材的氧化物超导导体的例子，从使用由金属母材 a 和，粘贴于该金属母材 a 的一面

侧（图示上面侧）的阻挡层 e 和，粘贴于该阻挡层 e 上的 Ag 箔（Ag 层）b 构成的基材  $T_B$  这点来说，与图 3A 所示氧化物超导体  $S_A$  不同。

上述构成的氧化物超导体  $S_B$  中，通过上述阻挡层 e 可以防止构成金属母材的元素向 Ag 箔 b 或该 Ag 箔 b 上的氧化物超导体层 d 扩散。从而通过本构成，即使制薄 Ag 箔 b 也可以形成具有良好结晶连续性的氧化物超导体层 d。具有该阻挡层 e 的氧化物超导体  $S_B$  中，如果 Ag 箔 b 的膜厚不到  $5\mu\text{m}$ ，难以向阻挡层 e 粘贴 Ag 箔 b 而不实用。还有，如果超过  $10\mu\text{m}$ ，基材成本增加而不好。

扩散于所述扩散层 c 的元素除了扩散 Cu 元素以外，也可以使用 Cu 为主体的合金。例如，可以使用在 Cu 中添加 Pt、Au、Pd、Ba、Y 等的合金。该扩散层 c 可以使用溅射法、蒸镀法、CVD 法等公知的成膜技术来形成，不必使用现有作为中间层使用的 YSZ 等离子束溅射法等极其昂贵的成膜技术。还有，通过使用一般的溅射法或 CVD 法等，可以大幅度提高形成速度，可以容易并且效率性地进行制造。

所述扩散层的层厚优选在  $100\text{nm}$  以上  $300\text{nm}$  以下的范围，扩散层 c 的 Cu 含量优选在  $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上  $300\mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下的范围。通过把扩散层 c 控制在该范围，可以提高氧化物超导体层 b 的结晶取向性或结晶连续性，可以提供超导特性更加优异的氧化物超导体。所述扩散层的层厚如果不到  $100\text{nm}$ ，或 Cu 含量不到  $50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，因扩散层中含有的 Cu 量不足，所以无法防止从氧化物超导体层的 Cu 的扩散而不好，如果层厚超过  $300\text{nm}$ ，或 Cu 含量超过到  $300\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ，过剩的 Cu 会与形成氧化物超导体层时使用的氧气反应成 CuO 等氧化物析出，所以也不好。

以上构成的本发明氧化物超导体  $S_A$ 、 $S_B$ ，具有在基材的 Ag 箔 b 的表层部扩散 Cu 形成的扩散层，可以防止氧化物超导体层含有的 Cu 向 Ag 箔 b 扩散，在 Ag 箔上形成氧化物超导体层的氧化物超导体中，可以实现  $10\text{万 A}/\text{cm}^2$  以上的高  $J_c$ 。还有，基材  $T_A$ 、 $T_B$  为在金属母材 a 上形成 Ag 层 b 的双重构造，是具备优异的强度的氧化物超导体。

### 第 3 实施方案

图 4 为本发明第 3 实施方案的氧化物超导体的断面构造示意图，图 4A 为使用 Ag 基材时的构造例，图 4B 为使用在金属母材上形成 Ag 层的基材时的

构造例。

图 4A 所示的氧化物超导导体是, 具备由 Ag 构成的基材 21 和, 在该基材 21 上顺次形成的第 1 个氧化物超导体层 22a、第 2 个氧化物超导体层 22b、第 3 个氧化物超导体层 22c 来构成。所以, 第 1 个氧化物超导体层 22a 比其他氧化物超导体层 22b、22c 形成地 Cu 含量高。

图 4A 所示基材 21 可以使用长条的, 但尤其优选使用生成轧制织构的 Ag 的取向带, 也可以是具备在上述取向带扩散有 Cu 的扩散层的。或者在金属带等带状基部的一面或两面具备具有轧制织构的 Ag 膜的也可以。构成上述金属带的材料可以使用银、白金、不锈钢、铜、哈司特镍合金 (C276 等) 等金属材料或合金。

上述 Ag 轧制织构优选, 具有在基材表面上取向 {100} 面, 优先在纵向取向 <001> 的立方体集合组织的 {100} <001> 集合组织, 具有在基材表面上取向 {110} 面, 优先在纵向取向 <110> 的立方体集合组织的 {110} <110> 集合组织, 具有在基材表面上取向 {110} 面, 优先在纵向取向 <001> 的立方体集合组织的 {110} <001> 集合组织中的任意一种。通过使用具有这些集合组织的取向 Ag 基材, 尤其在形成 YBaCuO 系氧化物超导体层时, 可以使基材表面结晶的点阵常数和氧化物超导体层的点阵常数接近, 所以可以提高形成的氧化物超导体层的结晶性, 使其具备优异的超导特性。

氧化物超导体层 22a~c, 可以适用组成式  $RE_1M_2Cu_3O_{7-x}$  (RE: 选自 Y、La、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Nd、Sm、Eu 的一种; M: 选自 Ba、Ca、Sr 的一种) 所示钙钛矿型氧化物超导体或, 由组成式  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  (n 为自然数) 代表的 Bi 系的、由组成式  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$  (n 为自然数) 代表的 Tl 系的等, 可以根据目的适宜选择。这些氧化物超导体中, 从基材 21 表面的 Ag 和点阵的匹配角度考虑, 优选使用以  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  的组成广为人知的 Y 系氧化物超导体。

另一方面, 图 4B 所示的氧化物超导导体是, 具备金属母材 24 和, 形成于该金属母材 24 上的 Ag 层 25 和, 在该 Ag 层 25 上顺次形成的第 1 氧化物超导体层 22a、第 2 氧化物超导体层 22b、第 3 氧化物超导体层 22c 来构成。所以, 第 1 氧化物超导体层 22a 比其他氧化物超导体层 22b、22c 形成的 Cu 含量高。

所述金属母材 24 优选由哈司特镍合金 (NiCrMo 合金)、Ni、镍铬铁耐热

含量的差超过 19%，由于第 1 氧化物超导体层 22a 中的 Cu 含量过剩，所以有可能生成 CuO 等异相，成为降低超导特性的原因。

#### 氧化物超导导体的制造装置以及制造方法

接着，以下对制造如图 1~4 所示的本发明的氧化物超导体时最适使用的两种制造装置和，使用各自制造装置制造氧化物超导导体的方法进行说明。

##### [制造装置的第 1 例]

图 5 为本发明的氧化物超导体制造装置第 1 例的示意图，该例制造装置纳入了图 6 所示构造的 CVD 反应装置 30，设置成在该 CVD 反应装置 30 内中在带状基材上形成氧化物超导体层。

用于该第 1 例制造装置的 CVD 反应装置 30，如图 5、6 所示，是具有横长的封闭两端的圆筒状石英制反应器 31 和，连接于如图 5 所示气化器（原料气体供给源）62 的气体扩散部 40。图 6 所示反应器 31 被隔墙 32 和隔墙 33 从图 6 左侧依次区划成基材导入部 34 和反应生成室 35 和、基材导出部 36。构成该反应器 31 的材料不局限于石英，可以使用不锈钢等耐腐蚀性优异的金属。

隔墙 32、33 的下部中央各自形成有能够使长条的带状基材 38 通过的通过孔 39，反应器 31 的内部以横切其中心部的形状形成有基材传送区域 R。并且，在基材导入部 34 上形成有用于导入带状基材 38 的导入孔的同时，基材导出部 36 上以使基材 38 通过的状态设置有封闭各孔的间隙，使基材导入部 34 和基材导出部 36 保持气密状态的密封机构（图略）。

反应生成室 35 的天井部，如图 6 所示安装有近角锥台型的气体扩散部 40。该气体扩散部 40 具备安装于反应器 31 内的气体扩散构件 45 和、连接于气体扩散构件 45 的天井壁 44 以向气体扩散构件 45 供给氧化物超导体的原料气体的气体导入管 53 和、设置在气体导入管 53 的尖端部的切口喷嘴（图略）来构成。还有气体扩散构件 45 的内部是，在其底部与反应生成室 35 连通。

另一方面，反应生成室 35 的下方如图 6 所示，沿着基材传送区域 R 的纵向设置有排气室 70。该排气室 70 的上部如图 6 所示，沿着通过基材传送区域 R 的带状基材 38 的纵向，在基材传送区域 R 内的基材 38 的两侧各自形成有细长的长方形的气体排气孔 70a、70a。

还有，排气室 70 的下部连接有多根连接于具有图 5 所示真空泵 71 的调压装置 72 的排气管 70b。于是，由形成有气体排气孔 70a、70a 的排气室 70 和、



合金、不锈钢等高温强度优异的材料构成。通过使用这些金属材料作为金属母材，在用于集合组织化 Ag 层时的热处理或用于成膜氧化物超导体层高温加热时，使金属母材的软化或金属母材的构成元素的扩散难以产生。于是，Ag 层可以形成和维持良好的集合组织，氧化物超导体层可以实现良好的结晶取向性、结晶连续性，所以可以制作具备良好超导特性的氧化物超导体。还有，该金属母材 24 的厚度可以根据目的适宜变更，但以  $50\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$  程度为宜。

Ag 层 25 是由具有轧制织构的 Ag 构成的层，可以通过粘贴金属母材 24 和进行轧制处理的 Ag 箔来形成。该轧制织构优选，具有在基材表面上取向  $\{100\}$  面，优先在纵向取向  $\langle 001 \rangle$  的立方体集合组织的  $\{100\} \langle 001 \rangle$  集合组织，具有在基材表面上取向  $\{110\}$  面，优先在纵向取向  $\langle 110 \rangle$  的立方体集合组织的  $\{110\} \langle 110 \rangle$  集合组织，具有在基材表面上取向  $\{110\}$  面，优先在纵向取向  $\langle 001 \rangle$  的立方体集合组织的  $\{110\} \langle 001 \rangle$  集合组织中的任意一种。通过使用具有这些集合组织的取向 Ag 基材，尤其在形成 YBaCuO 系氧化物超导体层时，可以使基材表面结晶的点阵常数和氧化物超导体层的点阵常数接近，所以可以提高形成的氧化物超导体层的结晶性，使其具备优异的超导特性。

还有，所述 Ag 层 25 的轧制织构可以是，把实施了轧制的 Ag 箔粘贴在金属母材 24 上后，实施热处理来集合组织化的，也可以对实施了轧制的 Ag 箔预先实施热处理来在 Ag 箔中形成轧制织构，把该具有轧制织构的 Ag 箔粘贴在金属母材 24 上来形成。

本实施方案的氧化物超导体中，通过使直接形成于 Ag 基材之上或 Ag 层之上的第 1 氧化物超导体层 22a 的 Cu 含量比其他氧化物超导体层 22b、22c 的 Cu 含量高的状态形成，即使容易向基材 Ag 中扩散的 Cu 的一部分向基材侧扩散，也可以防止第 1 氧化物超导体层 22a 的 Cu 含量极度降低，可以使第 1 氧化物超导体层 22a 的超导特性优良。还有，形成于这种第 1 氧化物超导体层 22a 上的第 2、第 3 个氧化物超导体层 22b、22c，不引起 Cu 含量的降低，并通过在氧化物超导体层 22a 上形成，可以具有良好的结晶性来形成，所以能够得到优异的超导特性，可以得到能够实现  $10\text{ 万 A/cm}^2$  以上的高  $J_c$  的氧化物超导体。

接着，图 4 所示的氧化物超导体中，优选第 1 氧化物超导体层 22a 的 Cu 含量比其他氧化物超导体层 22b、22c 的 Cu 含量高 19% 以下范围。如果所述 Cu

多根排气管 70b 和、阀和、真空泵 71 和调压装置 72 构成了气体排气机构 80。这种构成的气体排气机构 80 可以通过排气孔 70a、70a 将 CVD 反应装置 30 内部的原料气体或氧气或惰性气体等气体迅速排气。

CVD 反应装置 30 外部如图 5 所示设置有加热器 47。还有，上述基材导入部 34 连接在惰性气体供给源 50、基材导出部 36 连接在氧气供给源 51。连接于气体扩散部 40 的天井壁 44 上的气体导入管 53 连接在气化器（原料气体的供给源）62。还有，气体导入管 53 的路线中通过氧气流量调整构件分岔连接有氧气供给源 52，成为能够向气体导入管 53 供给氧气的构成。

所述气化器 62 中容纳了后述的液体原料供给装置 55 的尖端部（图示下部）。气化器 62 的外围部附设有加热器 63，通过该加热器 63 把从液体原料供给装置 55 供给的原料溶液 66 加热至所需温度使其气化，以得到原料气体。

还有，气化器 62 的内底部设置有保热构件 62A。该保热构件 62A 只要是热容量大的材料并且不与液体原料 66 反应，可以是任何一种材料，尤其优选金属制的厚板，其构成材料优选不锈钢、哈司特镍合金、镍铬铁耐热合金等。

液体原料供给装置 55 为，如图 5 所示，由管状原料溶液供给部 56 和，包围该供给部 56 的外围来设置的圆筒状载气供给部 57 简要构成的双重构造。

原料溶液供给部 56 是把从后述的原液供给装置 65 送进的原料溶液 66 向气化器 62 的内部供给。载气供给部 57 是为了使用于喷出所述的原料溶液 66 的载气流向原料溶液供给部 56 的间隙。所以，载气供给部 57 的上部上通过载气用 MFC（流量调节器）60a 连接有载气供给源 60，成为能够向载气供给部 57 内（与原料溶液供给部 56 的间隙）供给氩气、氦气、氮气等载气。

还有，气化器 62 的内部根据隔板 62a 纵向分割成两部分，分割的区域在隔板 62a 的下侧连通，从该隔板 62a 的下侧的连通部分通过原料气体，成为向与先前的气体导入管 53 连接的连接部 53A 流动的构成。

上述液体原料供给装置 55 中，如果在把原料溶液 66 向原料溶液供给部 56 内以一定流量送入的同时，把载气向载气供给部 57 以一定流量送入，则原料溶液 66 可以达到原料溶液供给部 56 的尖端部，但从该尖端部外围侧的载气供给部 57 的尖端流着载气，所以，从尖端部 59 吹出时，原料溶液 66 与上述载气一起导入到气化器 62 的内部，在气化器 62 的内部移动至其底部来加热、气化、制成原料气体。还有，到达设置在气化器 62 的底部的保热构件 62A，通

过该保热构件 62A 进一步气化, 原料溶液完全气化, 变成原料气体。还有, 本实施方案的构造中, 不从原料溶液供给部 56 的尖端部雾化原料溶液, 而只通过加热和与载气的混合来作为原料气体, 所以对于液体原料的气化, 优选成为在液体原料气化成为原料气体当中不冲撞到气化器 62 内部的内壁的构成。

5 这种液体原料供给装置 55 的原料溶液供给部 56 上, 通过具有加压式液体泵 67a 的连接管 67 连接有原液供给装置 65。原液供给装置 65 具有收纳容器 68 和、清洗气体源 69, 收纳容器 68 内部收纳有原料溶液 66。原料溶液 66 是被加压式液体泵 67a 吸引而输送至原料溶液供给部 56。

并且, 如图 5 所示, CVD 反应装置 30 的基材导出部 36 的侧部侧 (后段侧)  
10 上设置有, 用于卷绕通过反应器 31 内基材传送区域 R 的带状基材 38 的由张力鼓 73 和卷绕鼓 74 构成的基材传送机构 75。并且, 所述张力鼓 73 和卷绕鼓 74 以自由正反旋转的状态构成。

还有, 基材导入部 34 的侧部侧 (前段侧) 上设置有, 用于向 CVD 反应装置 30 供给带状基材 38 的由张力鼓 76 和送出鼓 77 构成的基材传送机构 78。并  
15 且, 所述张力鼓 76 和送出鼓 77 以自由正反旋转的状态构成。

接着, 对使用具有上述构成的 CVD 反应装置 30 的氧化物超导导体的制造装置, 在带状基材 38 上扩散层和形成氧化物超导体层, 制造如图 1 所示构成的氧化物超导导体的情况进行说明。

使用图 5、图 6 所示制造装置制造氧化物超导体时, 首先准备带状基材  
20 38 和、用于形成扩散层及氧化物超导体层的原料溶液。该基材 38 可以使用上述材料中长条状的。

用于通过 CVD 反应生成扩散层的原料溶液优选把构成扩散层的金属络合物分散在溶剂中的。具体来讲, 形成由 Cu 构成的扩散层时, 可以使用把  $\text{Cu}(\text{thd})_2$  或  $\text{Cu}(\text{DPM})_2$  等溶解于四氢呋喃 (THF) 或甲苯、异丙醇、二甘醇二甲醚  
25 (2,5,8-三オキシノナン) 等溶剂中的。(thd=2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)。

用于通过 CVD 反应生成氧化物超导体的原料溶液, 优选把构成氧化物超导体的金属络合物分散于溶剂中的。具体来讲, 形成  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  构成的 Y 系氧化物超导体层时, 可以使用 Ba-双-2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮-双-1,10-菲绕啉  
( $\text{Ba}(\text{thd})_2 \cdot (\text{phen})_2$ ) 和  $\text{Y}(\text{thd})_2$  和、 $\text{Cu}(\text{thd})_2$  等金属络合物 (phen=  
30 菲绕啉), 此外可以使用 Y-双-2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮盐 ( $\text{Y}(\text{DPM})_3$ ) 和、

Ba (DPM)<sub>2</sub>、Cu (DPM)<sub>2</sub> 等金属络合物。

还有,氧化物超导体层除了先前的 Y 系外,还已知有由组成式  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  代表的 La 系、由组成式  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  (n 为自然数) 代表的 Bi 系、由组成式  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  (n 为自然数) 代表的 Tl 系等多种氧化物超导体层,可以根据目的使用金属络合盐,实施上述 CVD 法。

这里,例如制造 Y 系以外的氧化物超导体层时,根据必要的组成系适宜选用三苯基铋(III)、双(ジピバロイメタナト)铋(II)、双(ジピバロイメタナト)钙(II)、三(ジピバロイメタナト)镧(III)等金属络合盐,供于各个系的氧化物超导体层的制造。

首先,在原料供给装置 65 的收纳容器 68 收纳作为原料溶液 66 的上述扩散层用的原料溶液,连接到液体原料供给装置 55,然后准备上述带状基材 38,则通过基材传送机构 78 把此从基材导入部 34 以给定移动速度向 CVD 反应装置 30 的反应器 31 内的基材传送区域 R 送入的同时,用基材传送机构 75 的卷绕鼓 74 卷绕,进一步把反应生成室 35 内的基材 38 用加热器 47 加热至给定温度。

还有,在送入带状基材 38 之前,优选从惰性气体供给源 50 向 CVD 反应装置 30 内送入惰性气体作为清洗气体,同时通过调压装置 72 把 CVD 反应装置 30 内的气体从气体排气孔 70a、70a 排出,从而排出 CVD 反应装置 30 内的空气等不用气体,清洗内部。

接着,把带状基材 38 送入反应器 31 内,通过加压式液体泵 67a,从收纳容器 68 把原料溶液 66 以流量 0.1~10ccm 程度向原料溶液供给部 56 内送液,与此同时,把载气向载气供给部 57 以流量 200~550ccm 程度送入。还有,使气化器 62 处于能够充分气化原料溶液 66 的温度。

这样,一定流量的雾状液体溶液 66 向气化器 62 内连续供给,通过加热器 63 加热气化成为原料气体,进一步该原料气体通过气体导入管 53 向气体扩散部 45 连续供给。

接着,向反应生成室 35 侧移动的原料气体从反应生成室 35 的上方向下方移动,在加热的基材 38 上,上述原料气体反应而反应生成物堆积,在基材 38 上形成扩散层。然后,具备该扩散层的基材 38 被卷绕鼓 74 卷绕。

如上所述进行成膜并在基材上形成扩散层,得到所需长度后,接着在先前

的原液供给装置 65 的收纳容器 68 内收纳用于形成氧化物超导层的原料溶液。然后, 反转卷绕鼓 74 和送出鼓 77 的旋转方向, 把基材 38 从基材导出部 36 侧向基材导入部 34 侧移动。

与此同时, 从氧气供给源 51 向 CVD 反应装置 30 内送入氧气, 进一步通  
5 过加压式液体泵 67a 从收纳容器 68 把原料溶液 66 以流量 0.1~10ccm 程度向原料溶液供给部 56 内送液, 与此同时, 把载气向载气供给部 57 以流量 200~550ccm 程度送入。还有, 通过加热器 63 调节气化器 62 的内部温度, 使其达到上述原料中气化温度最高的原料的最适温度。

这样, 一定流量的雾状液体溶液 34 向气化器 62 内连续供给, 通过加热器  
10 63 加热气化成为原料气体, 进一步该原料气体从原料气体导出口 53A 导出, 通过气体导入管 53 向气体扩散部 45 连续供给。

接着, 向反应生成室 35 侧移动的原料气体从反应生成室 35 的上方向下方移动, 在加热的基材 38 上, 上述原料气体反应而反应生成物堆积, 得到具备氧化物超导层的氧化物超导体 85。然后, 不参加反应的剩余原料气体等,  
15 向气体排气孔 70a、70a 引入, 迅速排出。

然后, 如果在如上所述形成的氧化物超导体上进一步通过溅射法或蒸镀法等形成由银等构成的保护膜, 则可以制造具有如图 1 所示稳定化层 a 的氧化物超导体 S。

还有, 如上所述制造的氧化物超导体中, 在层积氧化物超导层后, 可  
20 以进行在氧气气氛中用 300~500℃温度加热数小时~数十小时的热处理, 调整氧化物超导层的结晶构造, 以提高超导特性。

通过本制造方法得到的氧化物超导体 S 是, 通过使基材 38 的传送速度在适当地范围, 来形成适合厚度的氧化物超导层 b, 所以, 可以抑制该氧化物超导层中的 a 轴取向粒的粗大化, 还可以防止相位成分的析出, 可以增大  
25 有效的电流通路, 可以增大临界电流密度。还有, 通过形成扩散层 c, 抑制 Cu 从氧化物超导层 b 向基材 38 扩散, 成为具有优异超导特性的氧化物超导体。

#### [制造装置的第 2 例]

接着, 以下对制造具有先前的氧化物超导层 b 的氧化物超导体 S 时使  
30 用的制造装置的第 2 例和使用该制造装置的制造方法进行说明。

图 7~图 9 表示本发明的氧化物超导导体的制造装置的第 2 例, 该例的制造装置上组装有具有近似构造的三个 CVD 单元 A、B、C, 各 CVD 反应装置 30A 的反应生成室 35A 内, 在带状基材的至少一面上层积形成有氧化物超导体层。

5       该实施方案的氧化物超导导体的制造装置具有横长的封闭两端的圆筒状石英制反应器 31A。该反应器 31A 如图 8 所示, 根据隔墙 32A、33A, 从图 8 的左侧按照顺序区划成基材导入部 34A 和、反应生成室 35A 和、基材导出部 36A, 同时根据设置在隔墙 32A 和隔墙 33A 之间的多个隔墙 37A (图面上为 4 张隔墙), 上述反应生成室 35A 分割成多个 (图面上为分割成三), 各自具有与  
10       所述的 CVD 反应装置 30A 近似等构造的同时, 邻接的反应生成室 35A、35A 之间 (邻接隔墙 37、37 之间) 区划有两个边界室 38A。于是, 该反应器 31A 中, 反应生成室 35A 在向后述的基材传送区域 R 内送入的带状基材 T 的移动方向直列设置有多个 (图面上为 3 个反应生成室)。还有, 构成反应器 31A 的材料并不局限于石英, 可以是不锈钢等耐腐蚀性优异的金属。

15       在上述隔墙 32A、37A、37A、37A、37A、33A 的下部中央上, 如图 8 和图 9 所示, 各自形成有能够使长条的带状基材 T 通过的通过孔 39A, 反应器 31A 的内部以横切其中心部的形状形成有基材传送区域 R。并且, 在基材导入部 34A 上形成有用于导入带状基材 T 的导入孔的同时, 基材导出部 36A 上形成有用于导出基材 T 的导出孔。还有, 导入孔和导出孔的周边部位以通过基材 T 的状态  
20       设置有封闭各孔间隙, 使基材导入部 34A 和基材导出部 36A 保持气密状态的密封机构 (图略)。

各反应生成室 35A 的天井部安装有如图 8 所示近角锥台型的气体扩散部 40。该气体扩散部 40 具有与先前说明例子中的气体扩散部 40 相同的构造。还有, 气体扩散构件 45 的底面为细长的长方形的开口部 46A, 通过该开口部 46A,  
25       气体扩散构件 45 与反应生成室 35A 连通。

还有, 如图 7、8 所示, 临界室 38A 的天井部通过供给管 38C 连接有阻断气体供给机构 38B, 阻断气体供给机构 38B 供给用于阻断临界室 38A 两侧反应生成室 35A、35A 间的阻断气体, 供给管 38C 通过阻断气体喷出部连接于临界室 38A。该阻断气体可以选择如氩气。

30       另一方面, 各反应生成室 35A 及临界室 38A 的下方如图 9 所示, 沿着基

材传送区域 R 的纵向以贯通各反应生成室 35A 及临界室 38A 的状态设置有排气室 70A。该排气室 70A 的上部如图 8 所示, 沿着通过基材传送区域 R 的带状基材 T 的纵向, 以贯通各反应生成室 35A 及临界室 38A 的状态在基材 T 的两侧各自形成有细长的长方形的气体排气孔 70a、70a, 该气体排气孔 70a、70a 为, 隔墙 32、33、37 的基材传送区域 R 的两侧或端部贯通的状态。

还有, 排气室 70A 的下部各自连接有多根 (图面上为 7 根) 排气管 70b。该排气管 70b 如图 7 所示连接于具备真空泵 71 的调压装置 72。

还有, 与先前图 6 所示构造的装置一样, 由形成有气体排气孔 70a、70a 的排气室 70A 和、具有排气孔 70c、70e 的多根排气管 70b...和、阀 70d 和、真空泵 71 和、调压装置 72 构成气体排气机构 80A。这种构成的气体排气机构 80A 可以将 CVD 反应装置 30 内部的原料气体或氧气或惰性气体及阻断气体等气体迅速排出。

反应器 31A 的外部, 如图 7 所示设置有加热器 47A。图 7 所示例子中, 至三个反应生成室 35A 做成连续的加热器 47A, 但可以把该加热器 47A, 做成对于各 CVD 反应装置 30 的反应生成室 35A 独立的构造。

进一步, 反应器 31A 的基材导入部 34A 连接于惰性气体供给源 51A、还有, 基材导出部 36A 连接于氧气供给源 51B。

连接于 CVD 单元 A 具有的氧气扩散部 40 的天井壁 44 的各原料气体导入管 53A, 如图 7 所示, 通过后述的气体混合器 48 连接于后述的扩散层的原料气体供给机构 50a 的原料气体的气化器 (原料气体的供给源)。还有, 连接于 CVD 单元 B、C 具有的各气体扩散部 40 的天井壁 44 的各原料气体导入管 53A, 通过气体混合器 48 连接于氧化物超导体的原料气体供给机构 50b 的原料气体的气化器 (原料气体的供给源)。

所述扩散层的原料气体供给机构 50a 及氧化物超导体的原料气体供给机构 50b 是, 具备如图 5 所示先前说明的原液供给装置 65 和原液供给装置 55 和、原料溶液气化装置 (原料气体供给源) 62 来简要构成。其他构成与先前图 5、6 所示装置相同, 对于相同构成赋予相同符号, 省略其部分的说明。

接着, 对使用具有上述构成的 CVD 单元 A、B、C 的氧化物超导导体的制造装置, 在带状基材 T 上形成由 Cu 构成的扩散层, 在该扩散层上形成氧化物超导体层来制造氧化物超导体层的情况进行说明。

使用图 7~图 9 所示制造装置, 制造图 1 所示氧化物超导体时, 首先准备带状基材 T 和、扩散层的原料溶液和、氧化物超导体的原料溶液。该基材 T 使用与先前的例子使用的基材 38 相同的。还有, 用于通过 CVD 反应生成氧化物超导体的液体原料也可以使用与先前说明的装置相同的。

5       所以, 准备上述带状基材 T, 通过基材传送机构 78 将其从基材导入部 34A 向氧化物超导体的制造装置内的基材传送区域 R 以给定速度送入的同时, 卷绕到基材传送机构的卷绕鼓 74。还有, 通过各原料气体供给机构 50a 向 CVD 单元 A、B、C 的 CVD 反应装置 30 送入气体的方法也可以与先前的例子相同。通过此, 可以把基材 T 向三个反应器 31A 内顺次送入, 可以得到在基材 T 上  
10       层积有扩散层和氧化物超导体层的氧化物超导体。

      并且, 控制机构 82A 对每个 CVD 单元 A、B、C 独立控制气体分压, 控制原料气体供给机构 50a、50b、50b, 使能够在各反应生成室 35A 内维持给定的气体分压。此时, 控制机构 82A 优选为, 以带状基材 T 的移动方向下流侧的反应生成室 35 的气体分压比带状基材 T 的移动方向的上流侧的反应生成室 35 的气体分压高的状态, 控制原料气体供给机构 50a、50b、50b。还有, 氧化物超导体层成膜后, 可以根据需要实施旨在调整氧化物超导体薄膜的结晶构造的热处理。  
15       

      最后, 如果在如上所述形成的氧化物超导体 S 上进一步通过溅射法或蒸镀法形成由银等构成的稳定化层, 则可以得到具有如图 1 所示稳定化层 a 的氧化物超导体 S。还有, 该稳定化层可以在如图 7~图 9 所示制造装置的反应生成室 35A 的一个或多个中通过 CVD 法形成, 如果成为这种构成, 可以在上述制造装置中连续制造具有稳定化层的氧化物超导体。  
20       

      如果使用图 7~图 9 所示构造的装置, 制造图 1 所示氧化物超导体 S, 则可以通过一次基材 T 的移动制造具备扩散层和稳定化层的氧化物超导体。  
25       对于该例中得到氧化物超导体, 由于使基材 T 的传送速度处于适当范围来层积适合厚度的扩散层和氧化物超导体层, 也可制成上述具有优异超导特性的氧化物超导体。

      还有, 可以使用如图 7~图 9 所示装置, 在送出鼓 77 和卷绕鼓 74 之间将基材 T 反复往返移动, 层积 4 层或 6 层等层积数的氧化物超导体层, 制造氧化物超导体。还有, 上述例中, 对在第一段(基材导入部 34A 侧)的反应生成  
30



室 35A 中形成扩散层，在其后的第二、三段反应生成室 35A 中形成氧化物超导体层的情况进行说明，但使用本例制造装置的制造方法并不局限于该方法。例如，在把三个反应生成室 35A 整个分派在扩散层的成膜的状态下，移动基材 T，首先在基材 T 上形成扩散层，完成所需长度成膜后，这次把三个反应生成室 35A 替换原料气体的供给机构，以能够进行氧化物超导体层的成膜，反转送出鼓 77 和卷绕鼓 74 的旋转方向，使基材 T 为从基材导出部 36A 侧向基材导入部 34A 侧移动的状态，可以在所示基材 T 上形成的扩散层上形成氧化物超导体层。

还有，上述第 1、第 2 例的制造装置中，也可以制造图 3A、图 3B 所示氧化物超导导体。此时，作为供于氧化物超导体层的成膜的基材 T，如果导入图 2A 或图 2B 所示基材 10、20，可以比上述制造方法更容易地制造图 3A、图 3B 所示氧化物超导导体。

接着，对把图 7～图 9 所示构成的制造装置适用于图 4 所示氧化物超导导体的制造的情况进行说明。使用这些制造装置制造图 4 所示氧化物超导导体时，用具备用于形成图 4 所示第 1 氧化物超导体层 22a 的原料溶液的原料气体供给机构来代替图 8 所示扩散层的原料气体供给机构 50a。将该构成示于图 10。图 10 所示原料供给机构 50d 为具备图 5 所示原料供给装置 65 和、液体原料供给装置 55 和、原料溶液气化装置（原料气体供给源）62 的简要构成，在液体原料供给装置 55 的收纳容器 68 收纳着用于形成第 1 氧化物超导体层的原料溶液。制造图 4 所示氧化物超导导体时，上述以外的装置构成可以不变更来适用。

这样，通过使用以上构成的制造装置，把在图 4 所示基材 21 或金属母材 24 上形成有 Ag 层 25 的基材作为基材 T 供于反应，可以制造图 4A、图 4B 所示氧化物超导导体。根据有关的制造方法，可以通过一次基材 T 的移动来制造氧化物超导体层，并且 Ag 层之上的氧化物超导体层为，即使有 Cu 元素的扩散也能正确控制组成范围，所以不只是在其上生成的超导体层，全体超导体层都具有优异的超导特性。还有，可以把基材 T 的传送速度控制在适当范围来层积适合厚度的氧化物超导体层，所以成为具有更优异的超导特性的氧化物超导体。

还有，本实施方案中，在制造图 3 及图 4 所示氧化物超导导体时，对使用图 7～图 10 所示制造装置制造的情况进行了说明，但很确定，这些氧化物超导

导体使用图 5 及图 6 所示制造装置也可以容易地制造, 可以制造具有优异的超导特性的氧化物超导体。还有, 还可以使用图 7~图 10 所示装置, 在送出鼓 77 和卷绕鼓 74 之间把基材 T 反复往返移动, 层积 4 层、或 6 层等层积数的氧化物超导体层来制造氧化物超导体。

- 5 还有, 上述例中, 制造图 3 所示第 2 实施方案的氧化物超导体时, 在  
第一段 (CVD 单元 A) 的反应生成室 35A 中形成扩散层, 在其后的第二、三段  
(CVD 单元 B、C) 反应生成室 35A 中形成氧化物超导体层, 但也可以在把三  
个反应生成室 35A 整个分派在扩散层的成膜的状态下, 移动基材 T, 首先在基  
材 T 上形成扩散层, 完成所需长度成膜后, 这次在三个反应生成室 35A 中替  
10 换原料气体的供给机构, 以能够进行氧化物超导体层的成膜, 反转送出鼓 77  
和卷绕鼓 74 的旋转方向, 使基材 T 成为从基材导出部 36A 侧向基材导入部 34A  
侧移动的状态, 在所述基材 T 上形成的扩散层上形成氧化物超导体层。

#### 实施例

- 下面通过实施例进一步详细说明本发明, 但本发明并不局限于以下实施  
15 例。

#### 实施例 1

##### [液体原料及基材]

- 本实施例中, 为了明确设置扩散层带来的效果, 使用 Ag (110) 单结晶的  
基材制作图 1 所示构成的氧化物超导体。上述基材的尺寸为  $^W10\text{mm} \times ^L50\text{mm}$   
20  $\times ^T0.3\text{mm}$ 。

- 首先, 为了形成  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  组成的 Y 系氧化物超导体层, 使用 Ba-双-  
2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮-双-1,10-菲绕啉 ( $\text{Ba}(\text{thd})_2 \cdot (\text{phen})_2$ ) 和  $\text{Y}(\text{thd})_2$   
和、 $\text{Cu}(\text{thd})_2$  作为 CVD 用的原料溶液。把这些以 Y: Ba: Cu=1.0: 3.0: 2.7  
的摩尔比混合, 并以 7.0 重量%的量添加到四氢呋喃 (THF) 溶剂中作为氧化  
25 物超导体层的液体原料 (原料溶液)。还有, 准备了把  $\text{Cu}(\text{thd})_2$  以 7.0 重量%  
的量添加到四氢呋喃 (THF) 溶剂中, 作为扩散层的液体原料。

- 本例中, 制造氧化物超导体时使用图 7~图 9 所示制造装置, 制造方法  
是采用, 首先使用上述扩散层用的液体原料形成在基材的表层部扩散有 Cu 的  
扩散层, 接着使用氧化物超导体的液体原料, 在该扩散层上成膜氧化物超导体  
30 体, 制作氧化物超导体的方法。

### [扩散层的成膜]

把先前的扩散层的原料溶液通过加压式液体泵（加压源）以 0.27ml/分钟的流速，连续供给到液体原料供给装置的原料溶液供给部。与此同时作为载气把 Ar 以流量 300ccm 程度向载气供给部送入。通过以上操作，把一定量的雾状液体原料向气化器内连续供给，进一步把该液体原料气化的原料气体通过气体导入管向 CVD 反应装置的气体扩散构件以一定量连续供给。此时气化器及输送管的温度为 230℃。

设定从送出鼓侧向卷绕鼓侧移动的基材的反应器内的基材移动速度为 6.0m/h，基材加热温度为 700℃，反应器内压力为 5.0Torr ( $5.0 \times 133\text{Pa}$ )，在基材表层部连续形成层厚 200nm 的 Cu 的扩散层，进行成膜至给定长度基材的移动终止。还有，分析该扩散层形成的基材表层部的 Cu 含量的结果，每  $1\text{cm}^2$  为 100~200  $\mu\text{g}$ ，满足本发明的必要条件。

### [氧化物超导体层的成膜]

接着，完成从送出鼓侧向卷绕鼓侧移动的所需长度的基材的移动后，把上述扩散层的原料溶液与氧化物超导体层的原料溶液替换。然后，把该氧化物超导体层的原料溶液通过加压式液体泵以 0.27ml/分钟的流速向液体原料供给装置的原料溶液供给部连续供给，与此同时，作为载气把 Ar 以流量 300ccm 程度向载气供给部送入。通过以上操作，把一定量的雾状液体原料向气化器内连续供给，进一步把该液体原料气化的原料气体通过气体导入管向 CVD 反应装置的气体扩散构件以一定量连续供给。此时气化器及输送管的温度为 230℃。

然后，反转送出鼓和卷绕鼓的旋转方向，设定从卷绕鼓侧向送出鼓侧移动的基材的反应器内的基材移动速度为 1.0m/h，基材加热温度为 780℃，反应器内压力为 5.0Torr ( $5.0 \times 133\text{Pa}$ )，设定氧气分压值为 1.43~1.53Torr ( $1.43 \times 133\text{Pa} \sim 1.53 \times 133\text{Pa}$ )，在移动的基材上连续形成 0.78  $\mu\text{m}$  的 YBaCuO 系的氧化物超导体层，进行成膜至给定长度基材的移动终止。

通过以上工程得到具备扩散层的氧化物超导体。把该实施例 1 的氧化物超导导体的制造条件示于下表 2。

[表 2]

	金属中间层 (Cu)	氧化物超导层 (YBaCuO)
基材	Ag (110) 单结晶	←
基材传送条件	6.0m/h	1.0m/h
设定合成温度	700℃	780℃
原料组成比 (Y: Ba: Cu)	0: 0: 1.0	1.0: 3.0: 2.7
原料溶液浓度	7.0wt%	7.0wt%
原料供给速度	0.27ml/分钟	0.27ml/分钟
反应压力	5.0Torr	5.0Torr
设定氧气分压	—	1.43~1.53Torr

比较例 1

先前所示的 CVD 装置和氧化物超导层的原料溶液、基材等是使用相同的，除了不成膜扩散层以外，其他与上述实施例 1 相同，制作氧化物超导体。

5 [分析与评价]

接着，对上述得到的实施例 1 及比较例 1 的氧化物超导体进行超导特性的评价。将其结果示于表 3。如表 3 所示，确认了，形成于 Ag (110) 单结晶基材上时，实施例 1 的氧化物超导体为 34 万 A/cm<sup>2</sup>，与比较例 1 的氧化物超导体 3 万 A/cm<sup>2</sup> 相比可以得到高一个数量级的 J<sub>c</sub>。

10 [表 3]

试样 w10mm×L50mm×t0.3mm	氧化物超导层 厚度 (μm)	面内取向度* (°)	I <sub>c</sub> (A) **	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) **
实施例 1	0.78	8.5-9.0	26.3	3.4×10 <sup>5</sup>
比较例 1	0.87	5.6-7.0	2.58	3.0×10 <sup>4</sup>

\*面内取向度是测定 YBaCuO (103) 的 FWHM (半最大值全宽度: 半值宽)。

\*\*I<sub>c</sub> 及 J<sub>c</sub> 在 1μV、77K、0T 的条件下测定。

把 Ag (110) 单结晶作为基材使用时，认为 Ag 的结晶粒界对氧化物超导体层的影响几乎没有，是可以忽略的程度。于是，推定层积扩散层的实施例 1 的氧化物超导导体的 J<sub>c</sub> 大大改善是由于从作为氧化物超导层的 YBaCuO 膜

到 Ag 基材的 Cu 的扩散变缓和,大大提高了氧化物超导层的结晶取向性的缘故。

#### 实施例 2

接着,使用具有{110}〈110〉集合组织的 Ag 基材,验证本发明的扩散层

5 的效果。

通常,为了得到 Ag 的{110}〈110〉集合组织,需要对进行了一定轧制加工的带状 Ag 基材施加 800~900℃的数小时的热处理,认为通过该集合组织化热处理和、用于成膜氧化物超导层的加热,Ag 粒界成长,Ag 基材表面的平滑性受损。

10 即在具有{110}〈110〉集合组织的 Ag 基材上形成氧化物超导层,制作氧化物超导体时,也有可能通过用于 Ag 基材集合组织化的热处理条件,超导特性发生大变化。于是,本例中,变化各种各样的为了得到 Ag 的{110}〈110〉集合组织的热处理的条件和扩散层的成膜条件来制作氧化物超导体,评价其超导特性。

15 把本例制作的试样 A~D 四种氧化物超导体的制造工序示于下面。试样 A、B 没有成膜扩散层,把集合组织化热处理时的氛围定为大气下和氩气氛围下,各自进行。试样 C、D 两者都成膜了扩散层,集合组织化热处理时两者都在氩气氛围下进行,但试样 C 是在集合组织化热处理之前进行扩散层的成膜,而试样 D 是在集合组织化热处理后进行扩散层的成膜。

#### 20 [试样 A]

工序 1: 集合组织化热处理(大气中 800~900℃、数十分钟~数小时)

工序 2: 氧化物超导层的成膜(成膜温度: 700~800℃)

#### [试样 B]

工序 1: 集合组织化热处理(氩气中 800~900℃、数十分钟~数小时)

25 工序 2: 氧化物超导层的成膜(成膜温度: 700~800℃)

#### [试样 C]

工序 1: 扩散层的成膜(成膜温度: 700℃)

工序 2: 集合组织化热处理(氩气中 800~900℃、数十分钟~数小时)

工序 3: 氧化物超导层的成膜(成膜温度: 700~800℃)

#### 30 [试样 D]

工序1: 集合组织化热处理 (氩气中 800~900℃、数十分钟~数小时)

工序2: 扩散层的成膜 (成膜温度: 700℃)

工序3: 氧化物超导体层的成膜 (成膜温度: 700~800℃)

本例中上述条件以外的制造条件是, 对于试样 A、B, 把氧化物超导体层的成膜条件定为表 2 所示的条件; 对于试样 C、D, 把扩散层及氧化物超导体层的任何一种成膜条件都与表 2 所示条件定为相同。

#### [分析与评价]

对于如上所述制作的试样 A~D 的氧化物超导体, 进行超导特性的评价。将其结果示于表 4。如表 4 所示, 成膜扩散层的试样 C、D 的氧化物超导体为  $J_c$  在 20 万  $A/cm^2$  以上, 与  $J_c$  在 3 万  $A/cm^2$  程度的试样 A、B 相比, 可以确认大幅度提高了  $J_c$ 。还有, 在这些试样 C、D 中, 在集合组织化热处理之前进行扩散层的成膜的试样 C 显示更高的  $J_c$ 。从该结果可以确认, 使用具有 Ag{110}〈110〉集合组织的基材时, 也形成扩散层, 可以大幅度改善超导特性。在集合组织化热处理之前进行扩散层的成膜的试样 C 显示更高的  $J_c$  可能是因为, Ag 基材表面被扩散层覆盖, 阻碍了 Ag 的粒界生长, 得以维持基材表面平滑性的缘故。

[表 4]

试样 $5mm \times 20mm \times 0.2mm$	氧化物超导体层 厚度 ( $\mu m$ )	面内取向度* ( $^\circ$ )	$I_c$ (A) **	$J_c$ ( $A/cm^2$ ) **
试样 A	0.85	15-20	1.26	$3.0 \times 10^4$
试样 B	0.83	14-19	1.55	$3.7 \times 10^4$
试样 C	0.80	15-18	9.05	$2.3 \times 10^5$
试样 D	0.82	14-17	8.43	$2.1 \times 10^5$

\*面内取向度是测定 YBaCuO (103) 的 FWHM (半最大值全宽度: 半值宽)。

\*\* $I_c$  及  $J_c$  在  $1 \mu V$ 、77K、0T 的条件下测定。

另一方面, 未形成扩散层的试样 A、B 的氧化物超导体中, 在氩气氛围下进行集合组织化热处理的试样 B 显示更高的  $J_c$ 。因这些试样 A、B 的结晶取向度相同, 所以推定通过在氩气氛围下实施集合组织化热处理, 可以抑制 Ag 基材表面的粒界生长。

### 实施例3

#### [液体原料及基材]

本实施例中,使用图2A所示基材制作图3A所示构成的氧化物超导体。更详细的是,使用带状的哈司特镍合金作为金属母材,使用该金属母材上粘  
5 贴形成有{110}〈110〉集合组织的Ag箔的基材制作氧化物超导体。还有,本例中使用,在 ${}^W10\text{mm}\times{}^L50\text{mm}\times{}^t0.09\text{mm}$ 的金属母材上粘贴厚度 $10\mu\text{m}$ 和 $50\mu\text{m}$ 的Ag箔的两种基材。还有,本例中作为Ag箔使用了已形成集合组织的,但也可以把Ag的轧制箔与金属母材粘贴,对其施加热处理,形成集合组织。

首先,为了形成 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 组成的Y系氧化物超导体层,使用Ba-双-  
10 2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮-双-1,10-菲绕啉( $\text{Ba}(\text{thd})_2\cdot(\text{phen})_2$ )和 $\text{Y}(\text{thd})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{thd})_2$ 作为CVD用的原料溶液。把这些以Y:Ba:Cu=1.0:3.0:2.7的摩尔比混合,并以7.0重量%的量添加到四氢呋喃(THF)溶剂中作为氧化物超导体层的液体原料(原料溶液)。还有,准备了把 $\text{Cu}(\text{thd})_2$ 以7.0重量%的量添加到四氢呋喃(THF)溶剂中,作为扩散层的液体原料。

15 本例中,制造氧化物超导体时使用图7~图9所示制造装置,制造方法是采用,首先使用上述扩散层用的液体原料形成在基材的表层部扩散有Cu的扩散层,接着使用氧化物超导体的液体原料,在该扩散层上成膜氧化物超导体,制作氧化物超导体的方法。

#### [扩散层的成膜]

20 把先前的扩散层的原料溶液通过加压式液体泵(加压源)以 $0.27\text{ml/分钟}$ 的流速,连续供给到液体原料供给装置的原料溶液供给部。与此同时作为载气把Ar以流量 $300\text{ccm}$ 程度向载气供给部送入。通过以上操作,把一定量的雾状液体原料向气化器内连续供给,进一步把该液体原料气化的原料气体通过气体导入管向CVD反应装置的气体扩散构件以一定量连续供给。此时气化器及输送  
25 管的温度为 $230^\circ\text{C}$ 。

设定从送出鼓侧向卷绕鼓侧移动的基材的反应器内的基材移动速度为 $6.0\text{m/h}$ ,基材加热温度为 $700^\circ\text{C}$ ,反应器内压力为 $5.0\text{Torr}$ ( $5.0\times 133\text{Pa}$ ),在基材表层部连续形成层厚 $200\text{nm}$ 的Cu的扩散层,进行成膜至给定长度基材的移动终止。还有,分析该扩散层形成的基材表层部的Cu含量的结果,每 $1\text{cm}^2$ 为  
30  $100\sim 200\mu\text{g}$ 。

### [氧化物超导体层的成膜]

接着，完成从送出鼓侧向卷绕鼓侧移动的所需长度的基材的移动后，把上述扩散层的原料溶液与氧化物超导体层的原料溶液替换。然后，把该氧化物超导体层的原料溶液通过加压式液体泵以 0.27ml/分钟的流速向液体原料供给装置的原料溶液供给部连续供给，与此同时，作为载气把 Ar 以流量 300ccm 程度向载气供给部送入。通过以上操作，把一定量的雾状液体原料向气化器内连续供给，进一步把该液体原料气化的原料气体通过气体导入管向 CVD 反应装置的气体扩散构件以一定量连续供给。此时气化器及输送管的温度为 230℃。

然后，反转送出鼓和卷绕鼓的旋转方向，设定从卷绕鼓侧向送出鼓侧移动的基材的反应器内的基材移动速度为 1.0m/h，基材加热温度为 780℃，反应器内压力为 5.0Torr ( $5.0 \times 133\text{Pa}$ )，设定氧气分压值为 1.43~1.53Torr ( $1.43 \times 133\text{Pa} \sim 1.53 \times 133\text{Pa}$ )，在移动的基材上连续形成 YBaCuO 系的氧化物超导体层，进行成膜至给定长度基材的移动终止。

通过以上工序得到具备扩散层的氧化物超导体。把该实施例 1 的氧化物超导导体的制造条件示于下表 5。

[表 5]

#### 基材条件

金属母材	哈司特镍合金带 ( $^w10\text{mm} \times ^L50\text{mm} \times ^t0.09\text{mm}$ )
Ag 箔	{110} 〈110〉 集合组织 ( $t0.01\text{mm}/t0.05\text{mm}$ )

#### 合成条件

	金属中间层 (Cu)	氧化物超导体层 (YBaCuO)
基材传送条件	6.0m/h	1.0m/h
设定合成温度	700℃	780℃
原料组成比 (Y: Ba: Cu)	0: 0: 1.0	1.0: 3.0: 2.7
原料溶液浓度	7.0wt%	7.0wt%
原料供给速度	0.27ml/分钟	0.27ml/分钟
反应压力	5.0Torr	5.0Torr
设定氧气分压	—	1.43~1.53Torr

### [分析与评价]



接着，对于如上所述得到的两种氧化物超导体，把 Ag 箔的厚度  $10\mu\text{m}$  的作为试样 E、把 Ag 箔的厚度  $50\mu\text{m}$  的作为试样 F，进行超导特性的评价。将其结果示于表 6。如表 6 所示，对于使用不设置阻挡层而在金属母材上直接粘贴 Ag 箔的基材的情况，Ag 箔的厚度  $50\mu\text{m}$  的试样 A 的氧化物超导体是  $J_c$  为 13 万  $\text{A}/\text{cm}^2$ ，但 Ag 箔的厚度  $10\mu\text{m}$  的试样 A 的氧化物超导体是  $J_c$  为 3.2 万  $\text{A}/\text{cm}^2$ 。该  $J_c$  的差可能是因为，Ag 箔的厚度为  $10\mu\text{m}$  时，扩散的哈司特镍合金构成元素（Ni、Cr、Mo 等）通过 Ag 箔到达氧化物超导体层，所以超导特性劣化的缘故。

[表 6]

试样 $W10\text{mm} \times$ $L50\text{mm}$	Ag 箔厚度 ( $\mu\text{m}$ )	氧化物超导体 层厚度 ( $\mu\text{m}$ )	面内取向度* ( $^\circ$ )	$I_c$ (A) **	$J_c$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) **
试样 E	10	0.82	14-19	2.66	$3.2 \times 10^4$
试样 F	50	0.78	15-19	10.5	$1.3 \times 10^5$

10 \*面内取向度是测定  $\text{YBaCuO}$  (103) 的 FWHM (半最大值全宽度: 半值宽)。

\*\* $I_c$  及  $J_c$  在  $1\mu\text{V}$ 、77K、0T 的条件下测定。

#### 实施例 4

接着，使用图 2B 所示构成的基材制作图 3B 所示构成的氧化物超导体。  
 15 更详细的是，使用带状的哈司特镍合金作为金属母材，在该金属母材上粘贴厚度  $5\mu\text{m}$  的 Pt 箔作为阻挡层，使用在该 Pt 箔上粘贴形成具有 10 微米 {110}  $\langle 110 \rangle$  集合组织的 Ag 箔的构成的基材，制作氧化物超导体。基材以外的扩散层及氧化物超导体层的合成条件与上述实施例 3 的试样 E 相同来制作。将其条件示于表 7。还有，本例中是通过粘贴 Pt 箔形成阻挡层，但是也可以通过溅  
 20 射法等形成由 Pt 构成的层作为阻挡层。还有，Ag 箔的集合组织也可在粘贴 Ag 箔后，施加热处理形成。

[表 7]

基材条件

金属母材	哈司特镍合金带 ( $^w10\text{mm}\times^L50\text{mm}\times^t0.09\text{mm}$ )
阻挡层	Pt 箔 ( $^t0.005\text{mm}$ )
Ag 箔	{110} 〈110〉 集合组织 ( $^t0.01\text{mm}/^t0.05\text{mm}$ )

合成条件

	金属中间层 (Cu)	氧化物超导体层 (YBaCuO)
基材传送条件	6.0m/h	1.0m/h
设定合成温度	700℃	780℃
原料组成比 (Y: Ba: Cu)	0: 0: 1.0	1.0: 3.0: 2.7
原料溶液浓度	7.0wt%	7.0wt%
原料供给速度	0.27ml/分钟	0.27ml/分钟
反应压力	5.0Torr	5.0Torr
设定氧气分压	—	1.43~1.53Torr

[分析与评价]

- 5
- 将如上所述制作的氧化物超导体作为试样 G 进行超导特性的评价。将其结果示于表 8。如表 8 所示，在金属母材和 Ag 箔之间形成阻挡层的试样 G 的氧化物超导体是，Jc 为 18 万 A/ cm<sup>2</sup>，确认比上述实施例 1 的试样 E 大幅度提高了 Jc。这可能是因为，通过设置于金属母材上的阻挡层，有效抑制了哈司特镍合金构成元素的扩散，在 Ag 箔上形成了具有良好结晶取向性的氧化物超导体层的缘故。
- 10

[表 8]

试样 $^w10\text{mm}\times^L50\text{mm}$	阻挡层厚度 (μm)	Ag 箔厚度 (μm)	氧化物超导体层厚度 (μm)	面内取向度* (°)	Ic (A) **	Jc (A/cm <sup>2</sup> ) **
试样 G	5	10	0.84	17-20	15.5	1.8×10 <sup>5</sup>

\*面内取向度是测定 YBaCuO (103) 的 FWHM (半最大值全宽度: 半值宽)。

\*\*Ic 及 Jc 在 1 μ V、77K、0T 的条件下测定。

- 15
- 实施例 5

接着，把图 4 所示构成的氧化物超导体，用不同三种制造条件制作，进

行这些氧化物超导体层各构成元素的比例测定。制作试样时使用图 10 所示具有三个反应生成室的 CVD 制造装置,把各自表 9 所示组成比例的所述 YBaCuO 氧化物超导体的原料溶液的气体(各元素的组成比例用原料溶液的摩尔比表示)供给于 Ag 基材 T 上,形成所述 YBaCuO 氧化物超导体层。实施例 1 时,  
5 对三个反应生成室全体供给 Y、Ba、Cu 各元素的组成比例 1: 1.9: 2.5 的相同组成的原料溶液的气体。实施例 2 时,对全部反应生成室,使 Y、Ba、Cu 各元素的组成比例 1: 1.9: 2.7,与所示实施例 1 相同供给。还有,实施例 3 中,对在 Ag 基材 T 之上直接形成氧化物超导体层的反应生成室,使 Y、Ba、Cu 各元素的原料溶液的气体比例调整为 1: 1.9: 2.7,使 Cu 元素过剩来供给(构成第 1 层),  
10 对其他反应生成室,供给 Cu 原料溶液的气体不过剩的 Y、Ba、Cu 为 1: 1.9: 2.5 的原料溶液的气体(构成第 2 层、第 3 层),生成所述 YBaCuO 氧化物超导体层。还有,如果总结表示实验条件,则如下表 9 记载。

进一步,虽然在表 9 中省略了记载,但实施例 4 中还进行了,在 Ag 基材之上直接形成氧化物超导体层的反应生成室中,把 Y、Ba、Cu 各元素的原料  
15 溶液的气体比例调整为 1: 1.9: 2.9,使 Cu 元素进一步过剩来供给(构成第 1 层),对其他反应生成室,供给 Cu 原料溶液的气体不过剩的 Y、Ba、Cu 为 1: 1.9: 2.5 的原料溶液的气体(构成第 2 层、第 3 层),生成所述 YBaCuO 氧化物超导体层的实验。

[表 9]

超导体的 生成条件	实施例 1			实施例 2			实施例 3		
基材	在表面形成有轧制织构的 Ag 基材（10mm×50 mm×0.3mm）								
基材移动 速度	3.0m/h								
生成温度	780℃								
各反应生	第 1 层	第 2 层	第 3 层	第 1 层	第 2 层	第 3 层	第 1 层	第 2 层	第 3 层
成室中的 原料组成 浓度（Y： Ba: Cu）	1: 1.9: 2.5	1: 1.9: 2.5	1: 1.9: 2.5	1: 1.9: 2.7	1: 1.9: 2.7	1: 1.9: 2.7	1: 1.9: 2.7	1: 1.9: 2.5	1: 1.9: 2.5
THF 原料 溶液浓度	7.0wt%								
THF 原料 供给速度	0.27ml/分钟								
反应压力	5.0Torr								
设定氧气 分压	1.43~1.53Torr								

结果如表 10 所示, 实施例 1 时, 生成的 YBaCuO 系氧化物超导体的 Y、Ba、Cu 各元素的组成为 1: 2: 2.8, 可以判断因 Cu 元素向 Ag 基材扩散, 所以导致得到的上述 YBaCuO 氧化物超导体中的 Cu 元素不足。该氧化物超导体的 Jc (临界电流密度) 为 4.1 万 A/cm<sup>2</sup>。还有实施例 2 时, 得到的 YBaCuO 系氧化物超导体的 Y、Ba、Cu 各元素的组成为 1: 2: 3.2, Cu 元素为过剩。这特别可能是, 在第 3 层 (最表面层) 中过剩供给的 Cu 元素无法向 Ag 基材中扩散, 所以在所述 YBaCuO 氧化物超导体的表面成 CuO 析出的缘故。所以该 YBaCuO 氧化物超导体的 Jc 也是为 9.8 A/cm<sup>2</sup>, 没能到 10 A/cm<sup>2</sup> 以上。

与此不同, 如实施例 3 所示, 在 Ag 基材上直接形成的超导体层 (第 1 层) 是, 使从反应生成室 9A 供给的 Y、Ba、Cu 各元素的组成比例为 1: 1.9: 2.7, 供给 Cu 元素过剩的原料溶液的气体来形成的, 所以, 成为即使 Cu 元素向 Ag

基材中扩散也能够充分补充的量,所以得到的所述氧化物超导体的 Y: Ba: Cu 的组成比例成为 1: 2: 3。还有,成为第 2 层(从反应生成室 9B 供给)及第 3 层(从反应生成室 9C 供给)的氧化物超导体层的组成比例定为通常适合于 YBaCuO 氧化物超导体的形成的 Y: Ba: Cu 的组成比例即 1: 1.9: 2.5, 上述

5 YbaCuO 氧化物超导体各元素的组成比例为 Y: Ba: Cu 的组成比例即 1: 2: 3。所以所述 YBaCuO 氧化物超导体的  $J_c$  值显示 11 万  $A/cm^2$ , 得到具有设想中超导特性的所述氧化物超导体。

还有,实施例 4 时得到的氧化物超导体的  $J_c$  值显示 11 万  $A/cm^2$ , 得到具有设想中超导特性的所述氧化物超导体。把该例子的氧化物超导体的第 3 层和

10 第 2 层研磨一部分除去,露出第 1 层的氧化物超导体部分后测定氧化物超导体的组成,结果各元素的组成比例成为 Y: Ba: Cu 为 1: 2: 3.1, 可以明确第 1 层的氧化物超导体的组成比中 Cu 的比例高。

[表 10]

实验	厚度 ( $\mu m$ )	YBaCuO 超导体的组成 (Y: Ba: Cu)	$I_c$ (A)	$J_c$ ( $A/cm^2$ )
实施例 1	0.54	1: 2: 2.8	2.2	4.1 万
实施例 2	0.56	1: 2: 3.2	5.5	9.8 万
实施例 3	0.55	1: 2: 3.0	6.2	11 万

#### 实施例 6

15 本实施例中,制作如图 4 所示构成的氧化物超导导体。制造时,使用图 7~图 10 所示构成的制造装置。详细来说,使用带状的哈司特镍合金作为金属母材,使用具有在该金属母材上粘贴形成有{110}  $\langle 110 \rangle$  集合组织的 Ag 箔的 Ag 层的基材制作氧化物超导体带线材。还有,本例中,使用在  $^w10mm \times ^L50mm \times ^t0.09mm$  的金属母材上粘贴  $50 \mu m$  厚 Ag 箔的基材。还有,本例中作为 Ag

20 箔使用已形成集合组织的,但也可以把 Ag 的轧制箔与金属母材粘贴,对其施加热处理,形成集合组织。

首先,为了形成  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  组成的钇系氧化物超导体层,作为在 Ag 层上直接形成(第 1 层)的向反应生成室供给的 CVD 用的原料溶液,使用 Ba-双-2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮-双-1,10-菲绕啉( $Ba(thd)_2 \cdot (phen)_2$ )和 Y(thd)

25  $_2$ 和、Cu(thd) $_2$ 。把这些以 Y: Ba: Cu=1.0: 1.9: 2.7 的摩尔比混合,并以 7.0

重量%的量添加到四氢呋喃 (THF) 溶剂中作为氧化物超导体的液体原料 (原料溶液)。还有, 准备了把  $\text{Cu}(\text{thd})_2$  以 7.0 重量%的量添加到四氢呋喃 (THF) 溶剂中, 作为扩散层的液体原料。

接着, 作为成为第 2 层的反应生成室及成为第 3 层的反应生成室用的 CVD 原料溶液, 与上述相同来准备所述材料的各组成成为 Y: Ba: Cu=1.0: 1.9: 2.5 的组成比 (作为原料溶液的摩尔比) 的原料溶液。

接着, 完成从送出鼓侧向卷绕鼓侧移动的所需长度的基材的移动后, 把第 1 层的原料溶液通过加压式液体泵以 0.27ml/分钟的流速向液体原料供给装置的原料溶液供给部连续供给, 与此同时, 作为载气把 Ar 以流量 300cc/m 程度向载气供给部送入。通过以上操作, 把一定量的雾状液体原料向气化器内连续供给, 进一步把该液体原料气化的原料气体通过气体导入管向 CVD 反应装置的气体扩散构件以一定量连续供给, 生成第 1 层的氧化物超导体层。此时气化器及输送管的温度为 230℃。

接着, 在所述第 1 层的氧化物超导体层上顺次层积第 2 层的原料气体, 第 3 层的原料气体来形成氧化物超导体层。设定所述 Ag 基材的反应器内的基材移动速度为 3.0m/h, 基材加热温度为 780℃, 反应器内压力为 5.0Torr ( $5.0 \times 133\text{Pa}$ ), 设定氧气分压值为 1.43~1.53Torr ( $1.43 \times 133\text{Pa} \sim 1.53 \times 133\text{Pa}$ ), 在移动的基材上连续形成 0.78  $\mu\text{m}$  的 YBaCuO 系的氧化物超导体层, 进行成膜至给定长度基材的移动终止。

对这样得到的厚度 0.5  $\mu\text{m}$  的 YBaCuO 氧化物超导体层进行超导特性的评价。结果是, 作为 YBaCuO 超导体带线材  $J_c$  为 13 万  $\text{A}/\text{cm}^2$ 。还有, 此时 YBaCuO 超导体的各元素的组成比为  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ , 可以说能够满足作为氧化物超导体带线材的强度。

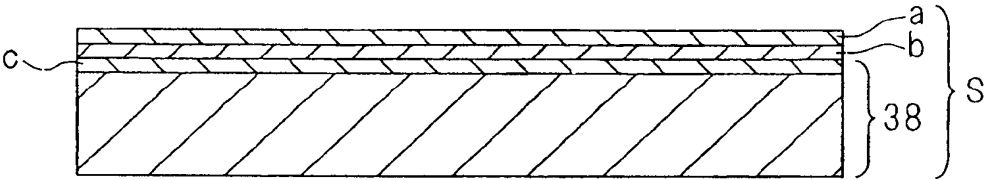


图 1

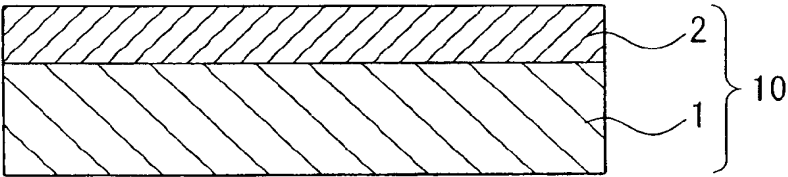


图 2A

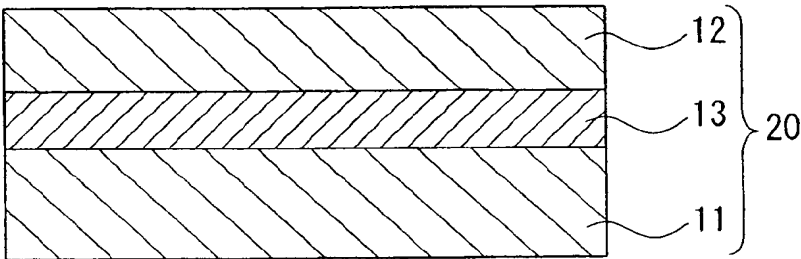


图 2B

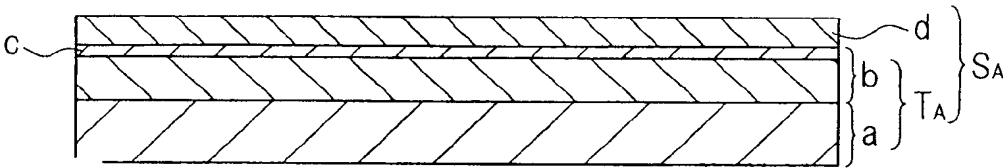


图 3A

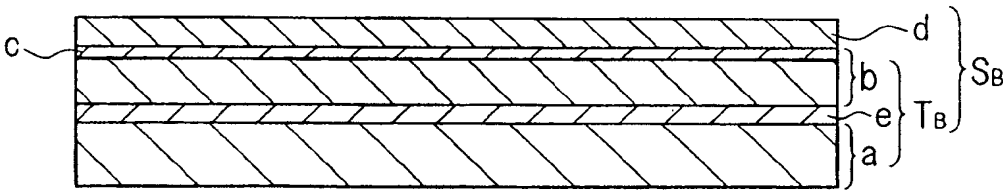


图 3B

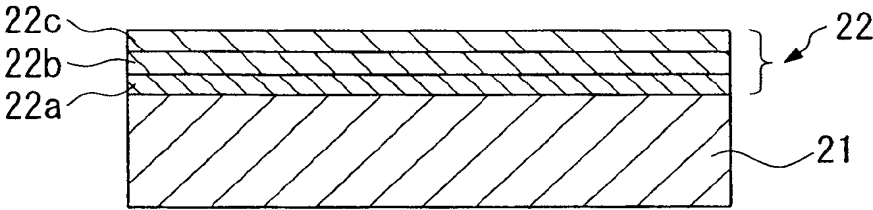


图 4A

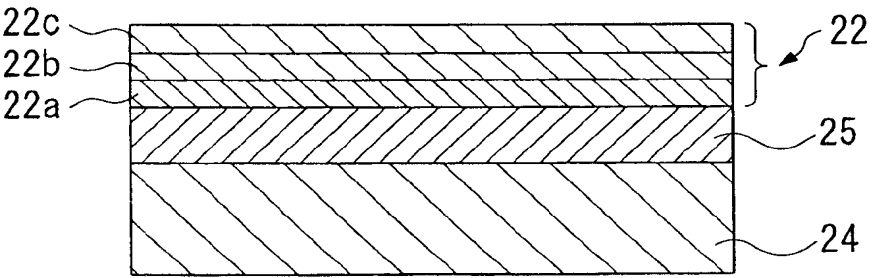


图 4B



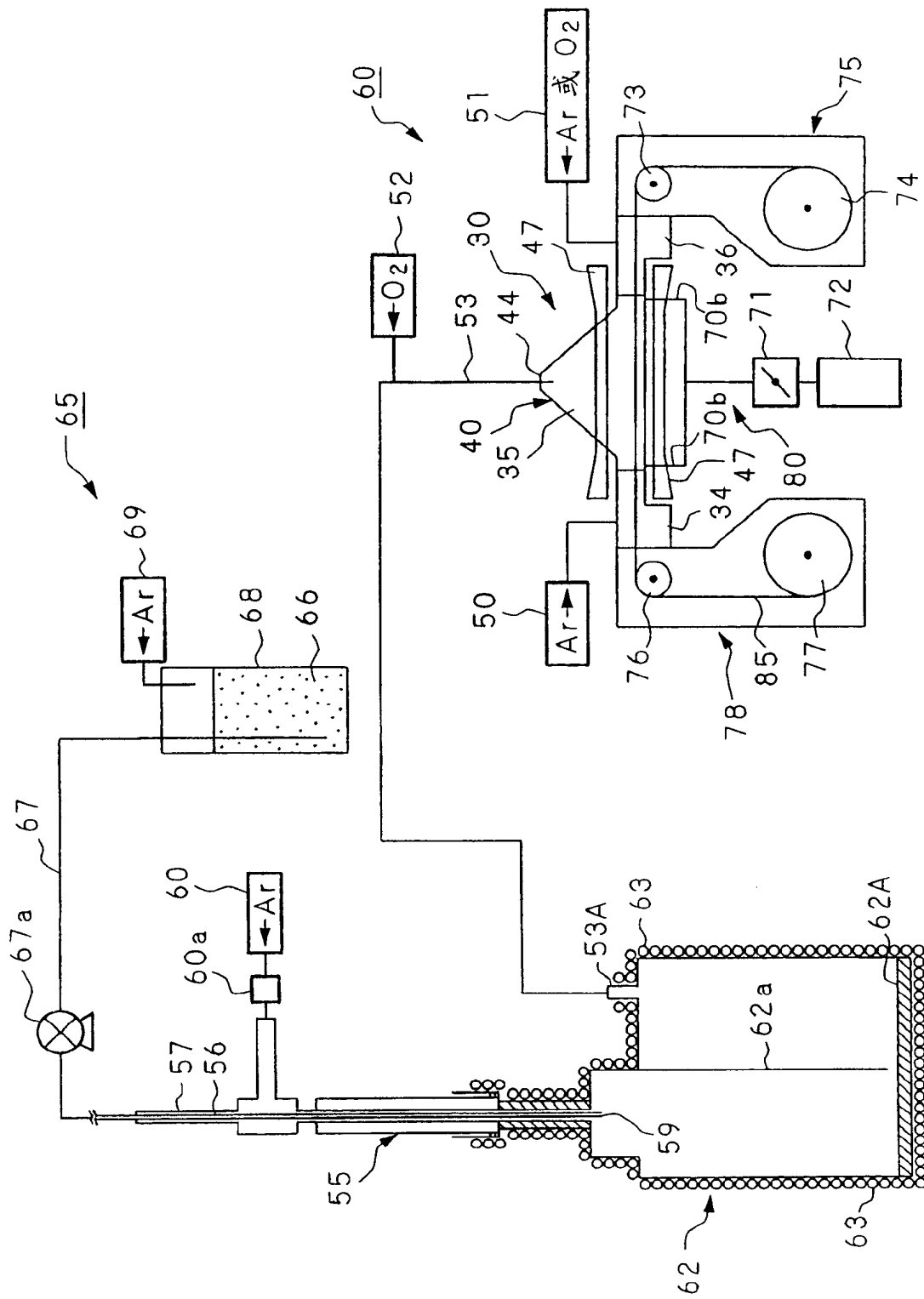


图 5

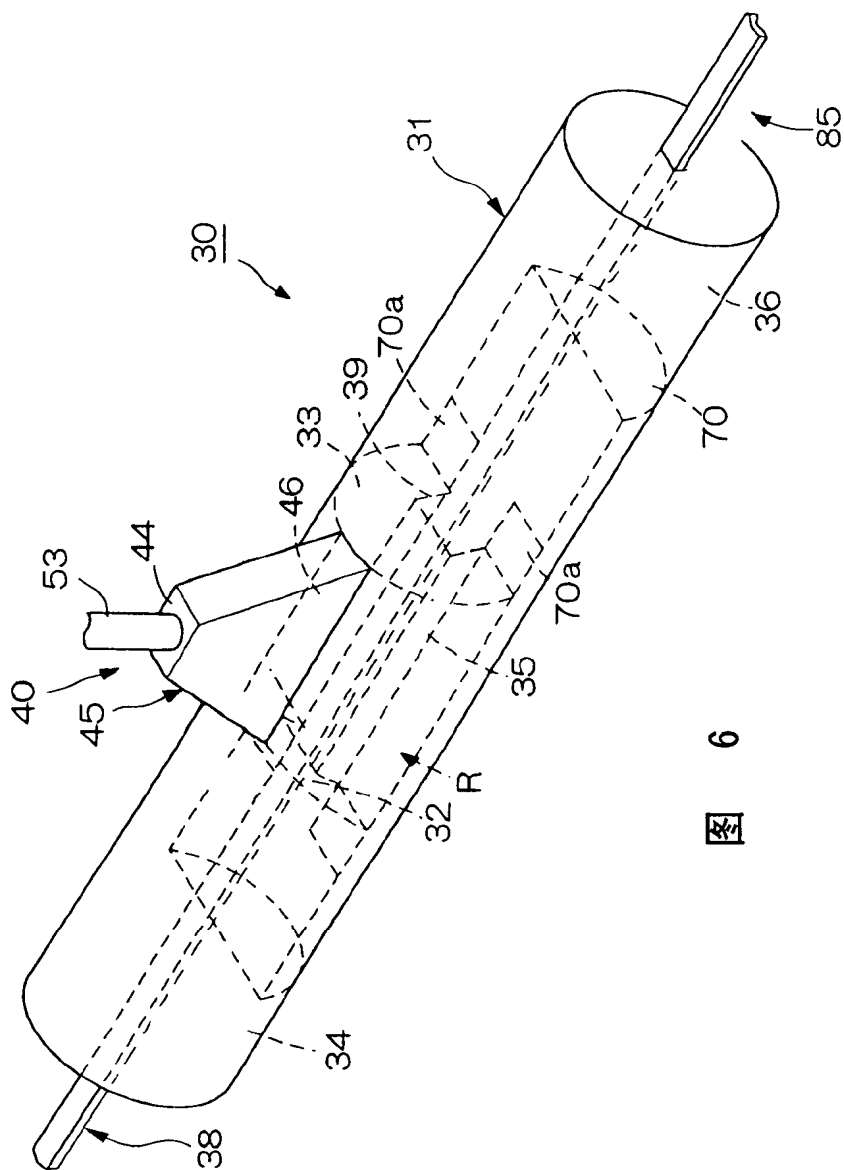


图 6

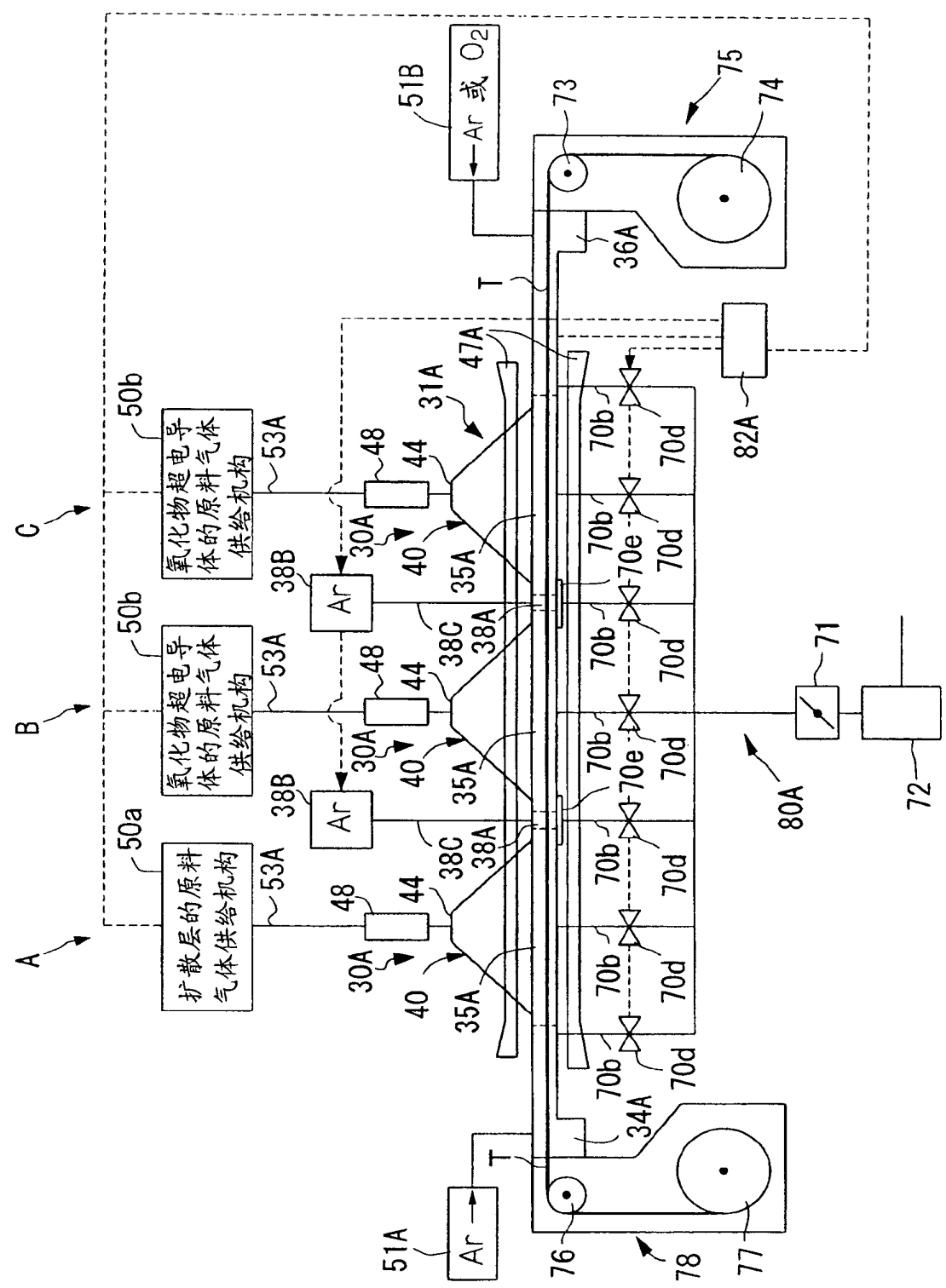
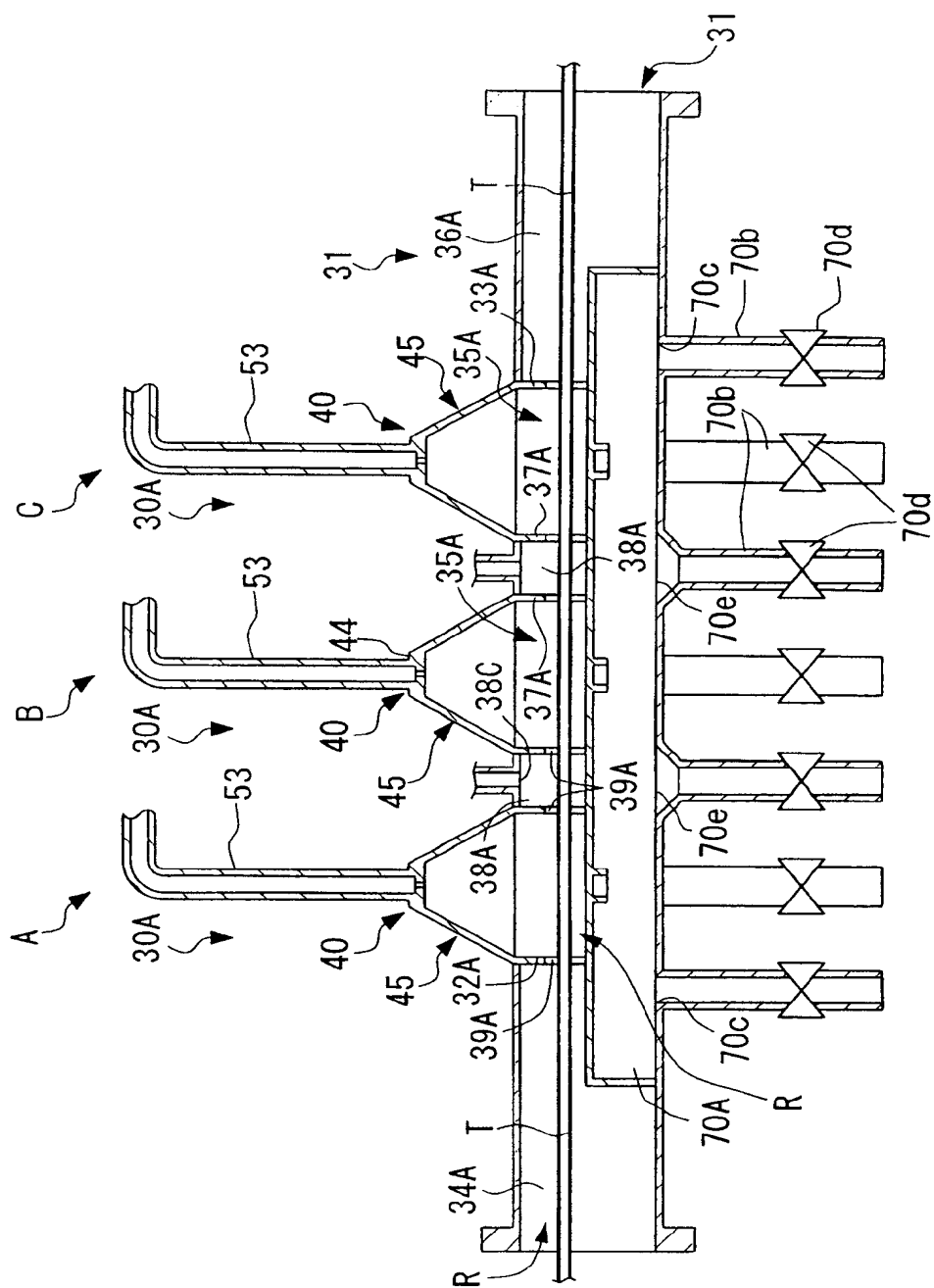


图 7





9

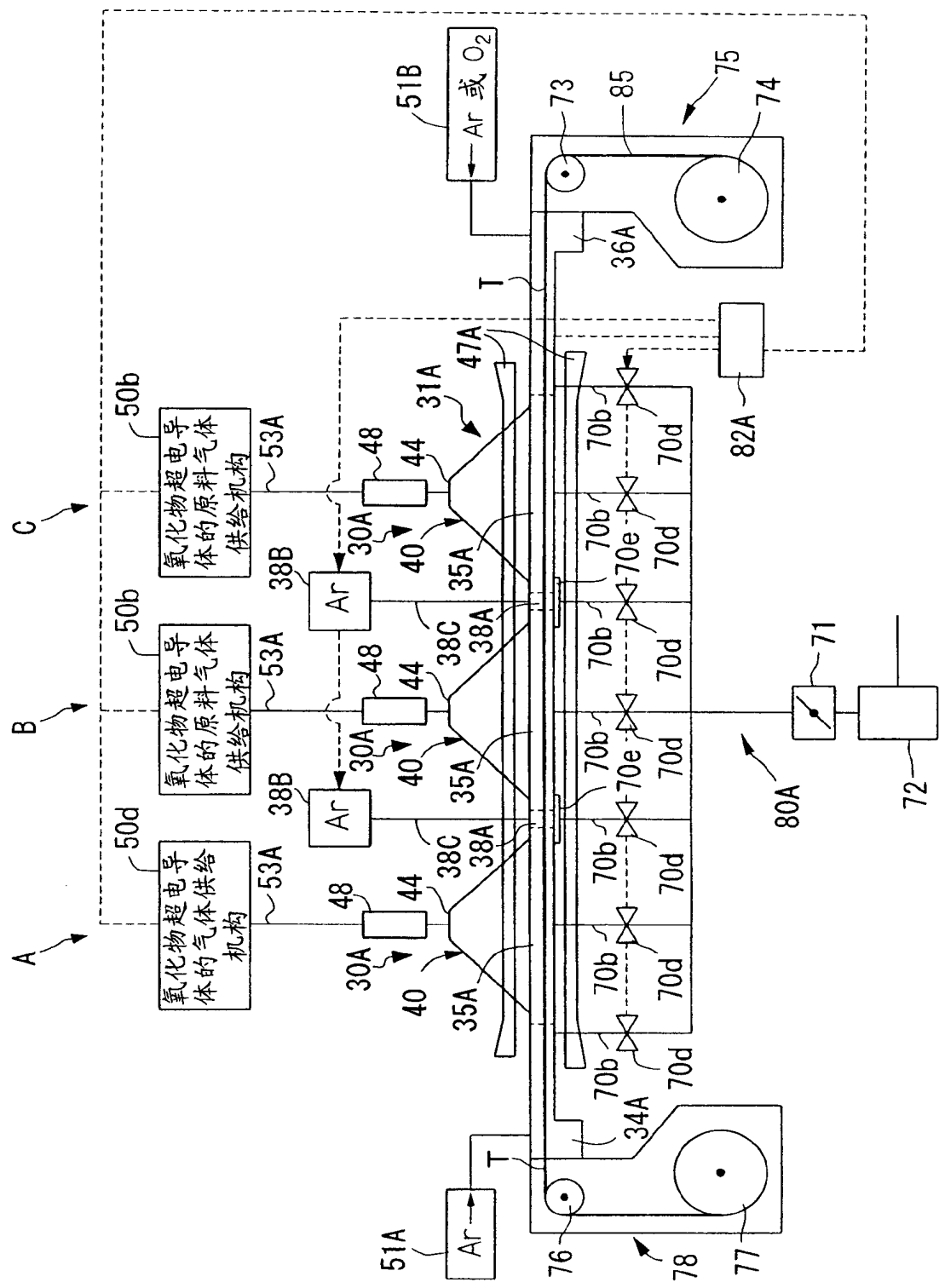


图 10

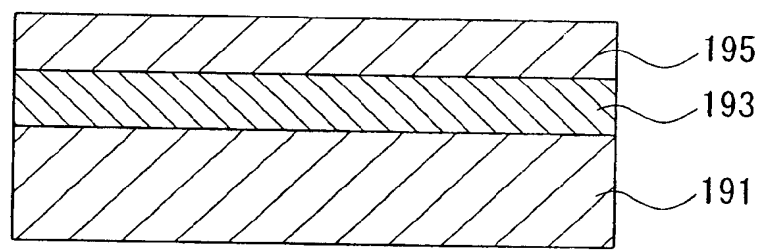


图 11

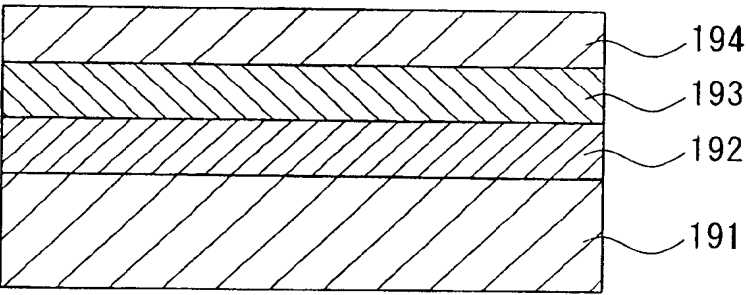


图 12